

CHEMIE

IN EINZELDARSTELLUNGEN.

Herausgegeben von

Professor Dr. JULIUS SCHMIDT

an der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart.

III. Band:

SPEKTROCHEMIE ORGANISCHER VERBINDUNGEN. MOLEKULARREFRAKTION UND -DISPERSION

Von

Dr. Fritz Eisenlohr

Privatdozent an der Universität Greifswald.

Mit 14 Textabbildungen.



STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1912.

SPEKTROCHEMIE ORGANISCHER VERBINDUNGEN.

MOLEKULARREFRAKTION UND -DISPERSION.

Von

DR. FRITZ EISENLOHR

Privatdozent an der Universität Greifswald.

MIT 14 TEXTABBILDUNGEN



STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1912.

546

547.3086

1112

Das Uebersetzungsrecht für alle Sprachen und Länder vorbehalten.

Copyright 1912 by Ferdinand Enke, Publisher, Stuttgart.



Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Vorwort.

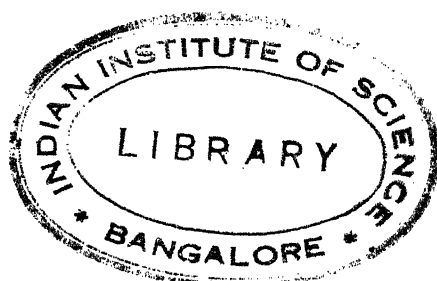
Die vorliegende Abhandlung soll eine Lücke in der chemischen Literatur ausfüllen. Ihr Ziel war, die Fragen der Molekularrefraktion und -dispersion, soweit sie den Chemiker berühren, wenigstens sämtlich zu streifen, wo eine eingehendere Behandlung nicht möglich war.

Mit der starken Betonung der konstitutiven Einflüsse dieser spektrochemischen Methode — die sie erst zu einem wirklich wertvollen Hilfsmittel des auf dem Gebiete der Konstitutionsbestimmungen arbeitenden Chemikers gemacht haben — mehrten sich die aufgedeckten Gesetzmäßigkeiten in neuerer Zeit derart, daß vielleicht das Gebiet auf den ersten Blick ohne Zusammenhang und wenig übersichtlich erscheint. Daß dem nicht so ist, hofft der Verfasser in der zusammenhängenden Entwicklung dieser Gesetzmäßigkeiten zu zeigen.

Bei dem Lesen der Korrekturen hatte ich mich der Hilfe meiner lieben Frau zu erfreuen, der ich auch an dieser Stelle hierfür danken möchte.

Greifswald, im August 1912.

Fritz Eisenlohr.



Inhalt.

	Seite
Vorbemerkungen	1
Einleitender Teil.	
1. Lichtbrechung	2
2. Refraktometer	5
3. Brechungsexponent	8
4. Zerstreuungsvermögen des Lichts	9
5. Molekularer Brechungskoeffizient	12
Molekularrefraktion und -dispersion als additive Eigenschaft.	
1. Refraktionskonstante	15
2. Spezifische Refraktion und Molekularrefraktion	23
3. Die Molekularrefraktion bezogen auf den dispersionsfreien Index	25
4. Molekulardispersion	29
5. Refraktion und Zusammensetzung der Körper	32
6. Atomäquivalente für Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und die Halogene nebst den Inkrementen für mehrfache Kohlenstoffbindungen	37
7. Atomäquivalente für eine Reihe weiterer Elemente (Stickstoff, Schwefel usw.)	49
8. Theoretische Werte, abgeleitet auf anderer Grundlage	73
Das optische Verhalten der Ringbindung.	
1. Die konstitutiven Einflüsse auf Molekularrefraktion und -dispersion	83
2. Alicyclische gesättigte Ringe	85
3. Die Sonderstellung des Drei- und Vierrings	89
4. Ungesättigte alicyclische Körper	91
5. Heterocyclische Ringe	93
A. Gesättigte Systeme 93. B. Ungesättigte heterocyclische Systeme 93.	
Die spektrochemischen Wirkungen von sich gegenseitig beeinflussenden Gruppen.	
1. Die optische Sonderstellung benachbart stehender Doppelbindungen	96
2. Refraktions- und Dispersionserscheinungen des Benzolkerns	102
3. Die Brühl'schen Gesetzmäßigkeiten über die Konjugation ungesättigter Gruppen	110
4. Die spektrochemischen Gesetze von Auwers und Eisenlohr	114
5. Normalwerte	124
6. Konjugierte Carbonylgruppen	128
7. Konjugierte Systeme mit mehr als zwei an der Konjugation beteiligten mehrfachen Bindungen	130

	Seite
Das Wesen des Dreirings, des Vierrings und der semicyclischen Doppelbindung.	
1. Dreiring	135
2. Vierring	140
3. Semicyclische Doppelbindung	141
Verbindungen mit isolierten Doppelbindungen	148
Die spektrochemischen Wirkungen ungesättigter Elemente.	
1. Konjugation zwischen ungesättigtem Element und Doppelbindung . .	150
2. Sonderstellung von gestörten Konjugationen aus Doppelbindung und Nebenvalenzen	157
3. Konjugation von ungesättigten Elementen untereinander	161
4. Zusammenfassung und Anwendung dieser Gesetzmäßigkeiten	161
Weitere spektrochemische Erscheinungen.	
1. Symmetrie des Moleküls.	165
2. Stereoisomere Körper	166
3. Fernwirkung von Seitenketten	169
4. Sonderstellung der gem. Dialkylgruppe	170
5. Systeme mit einer Konjugation im Ring	171
Die Anwendung spektrochemischer Gesetzmäßigkeiten zur Konstitutionsbestimmung	173
Das Brechungsvermögen der gasförmigen und festen Körper.	
1. Gasförmige Körper	182
2. Feste Körper	184
I. Amorphe oder regulär krystallisierende Körper 184. II. Anisotrope Körper 185.	
Das spektrochemische Verhalten von Gemischen und Lösungen . .	188
Molekularrefraktion für unendlich große Wellenlängen auf Grund der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante	203
Die Stellung der Molekularrefraktion und -dispersion und die Ergebnisse anderer physikalischer Hilfsmethoden	210
Namenregister	214
Sachregister	217

Vorbemerkungen.

Wenn die vorliegende Behandlung der Spektrochemie organischer Verbindungen dem heutigen Sinne des Ausdrucks nicht gerecht wird, sich vielmehr nur auf die Molekularrefraktion und -dispersion beschränkt, wogegen sie die Erscheinungen der Absorption und der Fluoreszenz vernachlässigt, so ist diese Beschränkung in erster Linie durch den zur Verfügung stehenden Raum geboten. Sie entspricht gleichzeitig der älteren Auffassung des Ausdrucks, den J. W. Brühl für die Beziehungen zwischen Refraktions- und Dispersionserscheinungen der Körper und ihrer Konstitution prägte.

Zweck und Ziel aller dieser Methoden ist, Aufklärung über die Konstitution der chemischen Verbindungen zu schaffen; in dieser Richtung ist die Molekularrefraktion und -dispersion den beiden anderen spektrochemischen Methoden weit vorausgeeilt. Einmal schon deshalb, weil ihr Gebiet als ältestes die eingehendste Bearbeitung erfahren hat; vor allem aber, weil sie in ihren Daten eine glückliche Ergänzung additiven Charakters und struktureller Eigentümlichkeiten zeigt. Gleichzeitig ist sie die einzige dieser Methoden, welche durch Angabe ihrer Resultate in zahlenmäßigen Werten erlaubt, die in diesen wiedergegebenen Bilder der Moleküle in weitestem Umfange in Vergleich zu stellen.

An Sammel-literatur auf diesem Gebiete liegt bisher vor:

W. Ostwald, Lichtbrechung. Sechstes Kapitel des ersten Bandes der Allgemeinen Chemie, 2. Aufl., 1891.

E. Rimbach, Ueber die Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischer Zusammensetzung der Körper. Sechstes Kapitel von Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie, erster Band, dritte Abteilung, 1898.

R. Nasini, Potere rifrangente. Siebentes Kapitel aus Nuova Enciclopedia Chimica, Vol. I, S. 737.

Einleitender Teil.

1. Lichtbrechung.

Der Zusammenhang zwischen Brechungsvermögen und Molekül eines Körpers beruht in erster Linie auf der Bestimmung des oder der Brechungsexponenten der Substanz für gewisse Lichtarten.

Der Brechungsindex, das Verhältnis der Geschwindigkeiten eines Lichtstrahls in Luft¹⁾ und dem betreffenden Medium, ist einerseits abhängig von der Lichtart und der Temperatur, anderseits ist er bedingt durch die Art, wie die Einzelbestandteile des Moleküls und der zwischengelagerte Lichtäther mitschwingen. Auf dieser einem jeden Molekül eigenen Beeinflussung der Lichtschwingungen beruht die Eigenschaft, daß der Brechungsindex eine einem jeden Molekül spezifische Konstante darstellt, die abhängig von der Summe der Wirkungen der Einzelatome ist (additive Eigenschaft) und ferner den Bau des Moleküls zum Ausdruck bringt (isomere Körper zeigen verschiedene Brechungsexponenten — konstitutive Eigentümlichkeit).

Was die Temperatur anbetrifft, so wird man zu vergleichende Brechungsexponenten desselben Lichtstrahls auf ein und dieselbe Temperatur umzurechnen haben, was mit Hilfe des für die Substanz spezifischen Koeffizienten $\frac{dn}{dt}$ oder angenähert mit einem mittleren derartigen Ausdruck geschieht. Für die Lichtart wird man sich auf die Angabe eines oder einiger Strahlen bestimmter Wellenlänge zu einigen haben; während man anfänglich Strahlen des Sonnenspektrums benutzte²⁾, bevorzugte man später bestimmte, leicht meßbare Spektrallinien einiger Elemente, die man in möglichster Ausdehnung über den sichtbaren Teil des Spektrums wählte:

	Rot		Gelb		Grün		Blau	Indigo
K_a	Li	$H_\alpha(C)$	Na(D)	Tl	$H_\beta(F)$	$H_\gamma(G')$		H_δ
766,9	670,8	656,3	589,3	535,1	486,1	434,1		410,2 $\mu\mu$

¹⁾ Für spektrochemische Zwecke kommt der Bezug auf den luftleeren Raum nicht in Betracht.

²⁾ Insbesondere die Strahlen:

A	D	F	G	H
760,4	589,3	486,1	430,8	396,9 $\mu\mu$ (Milliontel Millimeter)

In der neueren Zeit beschränkte man sich aus praktischen Gründen zumeist auf einige wenige Linien, die drei Hauptlinien des Wasserstoffspektrums und die Natriumlinie (Mittel der beiden Linien)¹⁾:

Rot	Gelb	Grün	Blau
H _α (C)	Na(D)	H _β (F)	H _γ (G')

Die H_β- oder F-Linie wird auch vielfach als blauer, die H_γ- oder G'-Linie als violetter Strahl des Wasserstoffspektrums bezeichnet.

In den Brechungsindizes besitzt der Chemiker ein ausgezeichnetes Charakteristikum für seine Substanzen, soweit diese den flüssigen Zustand aufweisen oder ohne bedeutende Temperaturerhöhung in diese Form zu bringen sind (Schmelzen). Die Untersuchungen über Brechung von Gasen überläßt er fast ausschließlich dem Physiker, während es meist Sache des Mineralogen sein wird, die Indizes für feste Körper zu bestimmen. Es beruht dies auf der für diese beiden letzteren Fälle fast stets zutreffenden Steigerung der experimentellen Schwierigkeiten; vor allem kann die letztgenannte Art der Untersuchung sich sehr kompliziert gestalten.

In der älteren chemischen Literatur finden wir verhältnismäßig sehr wenige Angaben über Brechungsexponenten organischer Körper; erst die neuere Zeit ging dazu über, sich dieses wie gesagt vorzüglichen Charakteristikums zu bedienen, das in vielen Fällen der Siedepunktsbestimmung an Schärfe weit vorzuziehen ist. Dieser Umschwung ist darin begründet, daß erst in neuerer Zeit dem Chemiker einfache und auch verhältnismäßig billige Apparate zur Verfügung stehen, mit deren Hilfe die Bestimmung des Brechungsexponenten sehr einfach ist.

Gehen wir kurz auf die zur Verfügung stehenden Apparate ein unter Betrachtung der möglichen Fälle, die ein Lichtstrahl beim Eintritt von einem Medium in ein zweites erleiden kann und soweit diese für das Prinzip der Apparate von Bedeutung sind²⁾.

Tritt ein Lichtstrahl aus Luft in eine Flüssigkeit ein, so sind dreierlei Fälle möglich:

I. Der Strahl fällt senkrecht auf die Trennungsfläche auf; er geht in diesem Falle ungebrochen in der Flüssigkeit weiter, und die Gleichung $\frac{\sin \text{Einfallswinkel (i)}}{\sin \text{Ausfallswinkel (r)}} = \frac{0}{0}$ ergibt einen unbestimmten Ausdruck, der nur besagt, daß der Weg des Lichtstrahls unabhängig von der Geschwindigkeit des Lichtes in beiden Medien ist und folglich über diese nichts auszusagen vermag.

¹⁾ Mitunter finden auch die Heliumlinien Anwendung, in erster Linie der gelbe Strahl (587,6 $\mu\mu$).

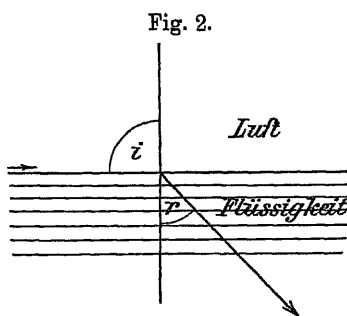
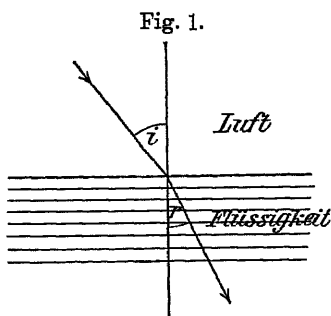
²⁾ Es sei an dieser Stelle auf die eingehendere Behandlung dieser Fälle bei J. Plotnikow, Photochem. Versuchstechnik, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1912, aufmerksam gemacht.

II. Der Fall der Totalreflexion wird mitunter zur Ermittlung der Brechungsexponenten benutzt (Wollaston); besonders geschieht dies bei halbdurchsichtigen und undurchsichtigen Medien, z. B. Metallen. Eine direkte¹⁾ Anwendung des Prinzips der Totalreflexion kommt für den Chemiker nicht in Betracht.

III. Wächst gegenüber dem Fall I der Einfallswinkel, wird also i größer als 0 und bleibt kleiner als 90° (Fig. 1), so entspricht diesem Einfallswinkel ein Ausfallswinkel r von bestimmter Größe, der abhängig vom Brechungsvermögen der Substanz ist:

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}.$$

Auf derartigen Spezialfällen beruhen die für Refraktometerkonstruktionen benutzten Prinzipien des „senkrechten Austritts“ (z. B. Spektrometer



nach Meyerstein) und der „konstanten Ablenkung“ (Refraktometer nach Eykman).

IIIa. Wächst der Winkel i bis zur Größe 90° , so erfolgt der Eintritt des Strahles streifend auf der Trennungsschicht der beiden Medien (Fig. 2). Es besteht sodann zwischen dem Brechungsexponenten der Flüssigkeit und den Einfalls- und Ausfallswinkeln der Zusammenhang

$$\sin r = \frac{1}{n}.$$

Es ist zur Bestimmung des Brechungsindex bei konstantem Einfallswinkel ($i = 90^\circ$) nur der jeder Substanz spezifische Ausfallswinkel r abzulesen, der die größte erreichbare Ablenkung zeigt.

Das Prinzip des „streifenden Eintritts“, auf welchem eine Anzahl der meist gebrauchten Refraktometer konstruiert ist, gestaltet die Ermittlung des Brechungsexponenten zu einer äußerst einfach durchzuführenden Aufgabe.

¹⁾ Das Abbesche Refraktometer mißt den dem Grenzwinkel totaler Reflexion gleichen Grenzwinkel des eindringenden Strahls. — Auch der unter IIIa erwähnte Fall des „streifenden Eintritts“ hängt mit der Totalreflexion zusammen.

2. Refraktometer.

Von der großen Anzahl der Apparate soll hier nur auf die Prinzipie der heute meist gebrauchten Refraktometer eingegangen werden, während für Refraktionsbestimmungen im übrigen auf die Originalliteratur verwiesen werden muß¹⁾:

Vom Prinzip des streifenden Eintritts machen die Refraktometer nach Pulfrich und Heele Gebrauch.

1. Refraktometer nach Heele. Der streifend in die Flüssigkeit eintretende Lichtstrahl wird in dem rechtwinkligen Prisma mit kugelförmig geschliffener Hypotenuse abgelenkt, und diese Ablenkung mit einem

Fig. 3.

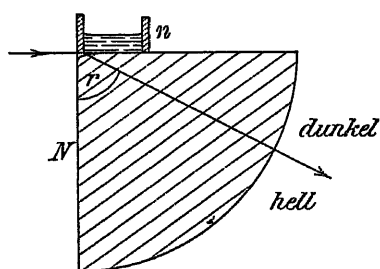
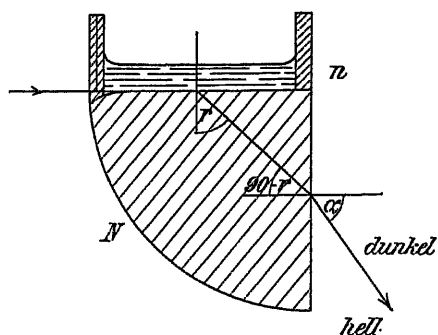


Fig. 4.



an der Kugelfläche beweglichen Fernrohr durch Einstellung auf das Fadenkreuz und Ablesung des Winkels an einer Skala ermittelt (Fig. 3). Der Index der Flüssigkeit sei n , der des Glases N (wobei $N > n$). Es gilt sodann:

$$\frac{N}{n} = \frac{\sin 90^\circ}{\sin r}; \quad n = N \sin r.$$

Dem Apparat beigegebene Tabellen, berechnet auf Grund dieses Ausdrucks, geben zum abgelesenen Winkel den zugehörigen Brechungs-exponenten an. Der Refraktionsapparat ist zur gleichzeitigen Ablesung der Wasserstoff- und der Natriumlinie eingerichtet; ferner trägt er eine Kühl- und Heizvorrichtung (Wasserstrom), um bei konstanter und eventuell erhöhter Temperatur arbeiten zu können.

¹⁾ Spektrometer nach Meyerstein, Pogg. Ann. 98, 91 [1856]; Refraktometer nach Abbe, Zeißsches Eintauchrefraktometer, vgl. Literatur der Firma K. Zeiß, Jena; ebenso die Spezialliteratur der Firmen für die Spektrometer von A. Hilger, London und Refraktometer nach Féry (Pellin, Paris). Das gleiche gilt für die Differenzrefraktometer von Zeiß nach Ostwald, Spektrometer mit Hallwachschem Doppeltrog u. das Loewesche Interferometer (Zeiß). — Ueber eine Schilderung dieser Apparate vgl. Roth-Eisenlohr, Refraktometr. Hilfsbuch S. 38.

2. Nach demselben Prinzip arbeiten die beiden Apparate von Pulfrich; nur findet hier eine zweite Brechung des Lichtstrahls statt, und es wird der Winkel α des zweimal gebrochenen Strahles eingestellt und an der Skala abgelesen (Fig. 4). Zwischen dem abgelesenen Winkel α , dem Brechungsexponenten N des Glases und dem Index und der zu untersuchenden Flüssigkeit (gegen Luft) gelten die beiden Gleichungen

$$\frac{\sin 90^\circ}{\sin r} = \frac{N}{n} \quad \text{und} \quad \frac{\sin \alpha}{\sin (90^\circ - r)} = \frac{N}{1}.$$

Durch Umformen der Gleichungen erhält man

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 \alpha}.$$

Der Brechungsexponent N des Prismas wird bei der Lieferung des Apparates angegeben; ferner sind Tabellen zusammengestellt, in denen zu jedem abgelesenen Winkel der zugehörige Brechungsindex gefunden wird.

Die kleine Konstruktion nach Pulfrich ist nur zur Beobachtung für monochromatisches Licht eingerichtet; sie ist ebenso wie der glänzend konstruierte größere, zur gleichzeitigen Beobachtung von Wasserstoff- und Natriumlicht eingerichtete Apparat mit einer Kühl- und Heizvorrichtung (Wasserstrom) zum Einstellen auf konstante Temperatur versehen¹⁾.

3. Refraktometer nach Eykman. Während die erwähnten heizbaren Apparate kaum Temperaturen über 75° einstellen lassen, ist der Eykmansche Apparat vom Gesichtspunkt aus konstruiert, höhere Temperaturen zu erreichen. Dies geschieht, indem sich das verschlossene Hohlprisma im Dampf der Heizflüssigkeit befindet; damit keine Abkühlung stattfinden kann, war bei der Konstruktion darauf zu achten, daß der Heizmantel möglichst wenig unterbrochen um das Prisma herumführt.

Eykman hat sich zu diesem Zwecke ein besonderes Prinzip erdacht: es wird unter einem konstanten Winkel der Ablenkung beobachtet, so daß hier nicht das Fernrohr verschoben, sondern das Prisma gedreht und dieser Drehungswinkel abgelesen wird.

Angewandt wird für die allermeisten Flüssigkeiten ($n < 1,673$) ein Hohlprisma (abc in Fig. 5a u. 5b) mit einem brechenden Winkel von 50° . Um eine konstante Ablenkung von 40° zu erzielen, welche gleichzeitig die kleinste Ablenkung vorstellt, muß die Flüssigkeit den Index $n = 1,67316$ besitzen; für schwächer brechende Körper tritt erst nach Drehung des Prismas die gewünschte Ablenkung von 40° ein. Die Drehung kann

¹⁾ Vgl. Literatur der Firmen Wolz, Bonn und Zeiß, Jena, und Refraktometr. Hilfsbuch S. 16 u. 22.

im Sinne des Uhrzeigers oder im entgegengesetzten Sinne erfolgen, in welchem Falle Einfallswinkel und Ausfallswinkel (J und J') vertauscht sind.

Fig. 5a.

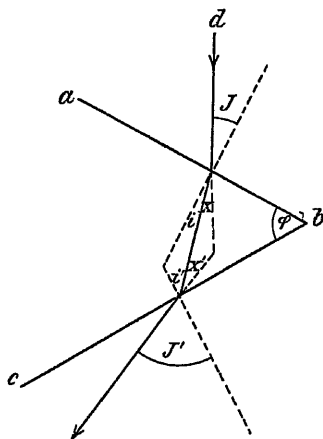
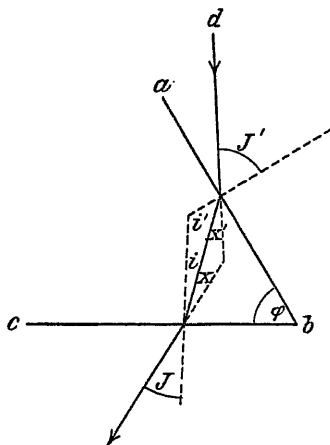


Fig. 5b.



Für den Brechungsindex n gilt

$$n = \frac{\sin J}{\sin i} = \frac{\sin J'}{\sin i'}.$$

Der Winkel i ist mit Hilfe einer Gleichung aus den gemessenen Werten des Drehungswinkels J oder J' und des brechenden Prismenwinkels φ zu berechnen:

$$\operatorname{tg} i = \frac{\sin \varphi}{\frac{\sin (\varphi + 40^\circ - J)}{\sin J} + \cos \varphi}.$$

Bedeutend vereinfacht wird die Bestimmung der Indizes durch den Gebrauch der Eykmanschen Tabellen¹⁾, die zu den bestimmten Winkeln φ und J den zugehörigen Brechungsindizes angeben.

Der Apparat gestattet nur nach Entfernung der Wasserstoffröhre die Ablesung der Natriumlinie. Sein Vorzug ist der, sehr konstant hohe Temperaturen einzustellen, wie auch die Eykmanschen Messungen bis 140° reichen.

¹⁾ Näheres über die Methode und den Apparat vgl. Eykman, Rec. trav. chim. 18, 16 [1894]; Eykman, Tafeln zum Gebrauche bei der Bestimmung von Brechungsindizes nach der Methode der konstanten Deviation von 40° , Groningen 1909, sowie Leiß, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 1899, 65.

3. Der Brechungsexponent.

Mit Hilfe derartiger Apparate bedarf es für den Chemiker der geringsten Mühe, um den Brechungsexponenten einer Flüssigkeit (Schmelze) für einen oder mehrere Strahlen zu bestimmen. Schwierigkeiten pflegen erst dann aufzutreten, wenn die Substanz intensiv gefärbt ist, in welchem Falle man zu der bequemst meßbaren Linie des Spektrums greifen wird.

Der Chemiker pflegt zur Angabe der Brechungsexponenten die fünfte Dezimale anzugeben; vielfach wird nur noch auf die vierte Dezimale Bezug genommen in Einklang damit, daß die meist gebrauchten Refraktometer bei Benutzung der Tabellen die Messung mit einer Unsicherheit von einer Einheit in dieser Dezimalstelle durchführen.

Bei der Umrechnung des abgelesenen Winkels in den Brechungsexponenten (Tabellen) ist dessen Angabe Lichtart und Temperatur hinzuzufügen. Man schreibt den genau definierten Brechungsexponenten n_D^t , also z. B. den Index für Natriumlicht und 20° n_D^{20} .

Handelt es sich um Vergleiche von bei verschiedenen Temperaturen ermittelten Brechungsexponenten, so ist man auf einen Umrechnungsfaktor angewiesen. In den Tabellen von Landolt-Börnstein, 4. Auflage, S. 1037, ist die Änderung der Indizes mit der Temperatur für eine Reihe von Substanzen angegeben; für gewöhnlich wird man sich einer Mittelzahl bedienen, mit deren Hilfe man auf nicht zu große Temperaturintervalle die Brechungsexponenten umrechnet.

Auf Grund zahlreicher Beobachtungen benutzte Brühl zu solchen Umrechnungen den mittleren Faktor — 0,00045 für die Temperatursteigerung um 1° angewandt auf alle vier Strahlen H_α , D, H_β und H_γ .

Eine neuere Nachprüfung dieses Wertes, angestellt an verschiedenartigsten Körpern, ergab eine diesem Wert sehr nahe kommende Zahl¹⁾:

Änderung des Brechungsexponenten pro $1^\circ \frac{dn}{dt}$:

H_α	D	H_β	H_γ
— 0,00044	— 0,00044	— 0,00045	— 0,00045
(im Maximum für H_α		— 0,00053,	für H_γ — 0,00058
im Minimum für H_α		— 0,00038,	für H_γ — 0,00039).

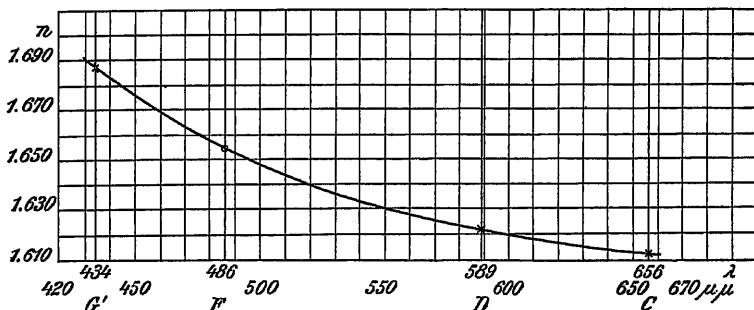
Handelt es sich um Vergleiche der Brechungsexponenten zweier verschiedener Strahlen, so ist man auf eine Interpolation angewiesen²⁾. Entweder nimmt man einen Interpolationsausdruck (S. 26) zu

¹⁾ Refraktometr. Hilfsbuch S. 76.

²⁾ Eine Extrapolation, die Ermittlung eines aus dem Intervall der bestimmten Indizes herausfallenden Brechungsexponenten, bedingt eine größere Unsicherheit.

Hilfe, oder einfacher, man greift zum Mittel einer graphischen Interpolation, indem man die verschiedenen Wellenlängen als Abszisse, die Brechungsexponenten als Ordinate konstruiert, um nun die Kurve zu ziehen (Fig. 6); zur Kontrolle wird man mit einem Umformungsausdruck, etwa den Quadraten der Indizes arbeiten.

Fig. 6.



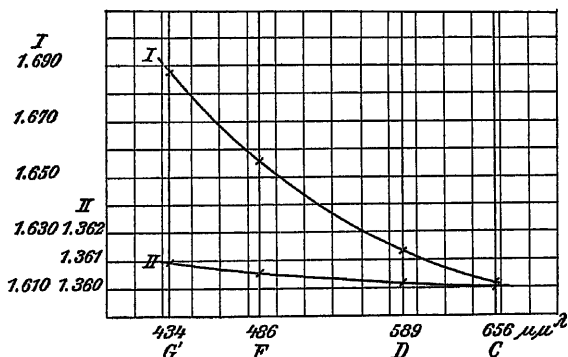
Brechungsexponenten des Zimtaldehyds bei 16,7°. n_F graphisch interpoliert.

Das Verfahren setzt ebenso wie die meisten Interpolationsausdrücke eine stetig ansteigende Kurve voraus; wie weit sich dies mit den Tatsachen deckt, wird der nächste Abschnitt zu beantworten haben.

4. Das Zerstreuungsvermögen des Lichts.

Da verschiedenes Licht verschieden gebrochen wird, findet eine Zerlegung des inhomogenen Lichtes in seine einzelnen Strahlen statt,

Fig. 7.



I. Dispersionskurve des Zimtaldehyds; II. Dispersionskurve des Aethylalkohols.

wobei die Strahlen kürzester Wellenlänge am stärksten gebrochen werden. Ebenso wie die Brechung vom Bau des Moleküls abhängig ist, trifft dies für das Zerstreuungsvermögen zu. Es ist demnach sehr wohl möglich, daß zwei verschiedene Körper für einen bestimmten Strahl

denselben Brechungsexponenten aufweisen; für einen zweiten Strahl dagegen wird dies voraussichtlich auf Grund der den Verbindungen eigentümlichen Dispersion nicht der Fall sein. Man ist also zu Vergleichen, wie oben ausgeführt wurde, angewiesen, seine Angaben auf ein und denselben Strahl zu beziehen, falls es nicht möglich sein sollte, den Einfluß des Zerstreuungsvermögens eines Körpers aus der Angabe seines Brechungsexponenten zu eliminieren.

Das Zerstreuungsvermögen, das in den Größendifferenzen der einzelnen Indizes zum Ausdruck gebracht wird, läßt sich anschaulich durch eine Kurvenkonstruktion (vgl. Fig. 7) darstellen; ein Körper von großem Zerstreuungsvermögen, hier Zimtaldehyd, wird eine rasch aufsteigende Kurve (I) liefern, während ein schwach dispergierender Körper, z. B. Aethylalkohol, eine Kurve bildet, die sich viel mehr der Abszisse nähert (II).

Die Ursache für das dem Körper typische Zerstreuungsvermögen hat man darin zu suchen, daß allen Substanzen die Eigenschaft zukommt, Licht von gewissen sehr kurzen Wellenlängen im Ultraviolett zu absorbieren, während diese Erscheinung verhältnismäßig selten im sichtbaren Teile des Spektrums auftritt. Man erklärt sie damit, daß die Eigenschwingungen der Atome oder Molekeln die gleiche Schwingungsdauer wie die absorbierten Strahlen besitzen. Hierdurch entstehen Maxima und Minima, denen je nach ihrer Entfernung vom sichtbaren Teil des Spektrums die Dispersionskurve in stärkerem oder schwächerem Ansteigen zueilt.

Die erste Folgerung hieraus wäre die, daß Körper von annähernd gleicher Struktur auch ähnliche Zerstreuung aufweisen. Ein gutes Bild hiervon gibt die folgende Tabelle¹⁾, aus der auch ohne weiteres ersichtlich ist, wie besonders einmal Aethylenbindungen, ferner gewisse Elemente wie die Halogene und noch gesteigert der Schwefel das Zerstreuungsvermögen eines Körpers beeinflussen.

Dispersion der Wasserstofflinien H_γ und H_α .

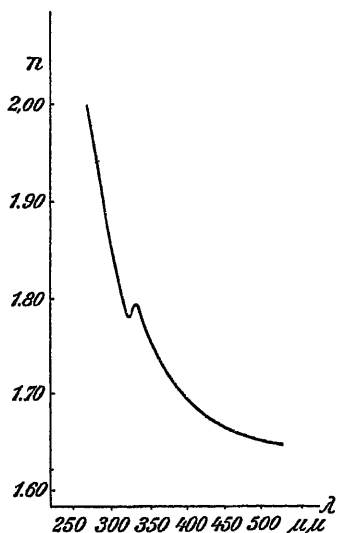
Aliphatische Körper		Olefinische Körper		Aromatische Körper	
Keine Aethylenbindung		Eine Aethylenbindung		Drei Aethylenbindungen	
(Wasser	0,0092)	—		—	
Aethylalkohol	0,0096	—		—	
n-Propylalkohol	0,0103	Allylalkohol	0,0150	Phenol	0,315
Hexan	0,0102	Hexylen	0,0140	Benzol	0,0269
Aethylbromid	0,0153	Allylbromid	0,0213	Brombenzol	0,0319
Aethylmerkaptan	0,0168	Allylsulfid	0,0225	Thiophenol	0,0471

¹⁾ Nach einer Zusammenstellung im Refraktometr. Hilfsbuch.

Zweitens folgt aus jener Definierung, daß tatsächlich die Dispersion, bei Betrachtung nicht nur des sichtbaren Teils des Spektrums, nicht stetig fortschreitet, sondern daß Maxima und Minima auftreten müssen, welche durch jene Absorption gewisser Lichtstrahlen bedingt sind. Für gewöhnlich liegen diese Maxima und Minima jedoch so weit ab vom sichtbaren Teil des Spektrums im Ultraviolett wie im fernen Ultrarot, daß unsere mit der Voraussetzung eines stetigen Dispersionsverlaufs rechnende Interpolation uns dennoch ein ziemlich wahres Bild zu geben vermag. So liegt für die erste Gruppe der Tabelle (Wasser und aliphatische Alkohole) das Absorptionsgebiet bei $127\ \mu\mu$, um für stärker brechende Substanzen, — und darin ist ja die Steigerung des Zerstreuungsvermögens begründet, — dem sichtbaren Teil des Spektrums (ca. 400 bis $800\ \mu\mu$) sehr viel näher zu rücken; nach Fricke tritt z. B. die Absorption für Schwefelkohlenstoff bei $325\ \mu\mu$ auf.

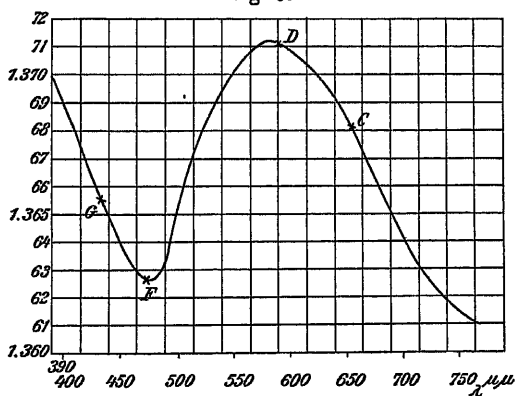
Die Tatsache des Auftretens von Maxima und Minima im Verlaufe der Dispersionskurven wird als anomale Dispersion bezeichnet.

Fig. 8.



Dispersion des Schwefelkohlenstoffs.
(Nach Kayzers Handbuch der Spektroskopie.)

Fig. 9.



Anomale Dispersion einer alkoholischen Fuchsinlösung [nach Fricke¹⁾].

Bei stark gefärbten Substanzen rückt die Stelle der Absorption in den sichtbaren Teil des Spektrums, so daß dort Maxima und Minima

¹⁾ Drudes Ann. 16, 865 (1905).

des Dispersionsverlaufs auftreten können. Es ergeben sich dann unter Umständen für die als Dispersionsmaß gewählte Differenz der Brechungs-exponenten (hier G- und C-Linie) negative Werte, wie sie die Kurve der alkoholischen Fuchsinlösung für

$$G - C = 1,3658 - 1,3683 = - 0,0025$$

zeigt (Fig. 9).

Das Beispiel illustriert sehr gut die Tatsache, daß jeder als Maß des Zerstreuungsvermögens gewählten Differenz eine gewisse Willkür anhaftet. Als derartiges Dispersionsmaß pflegt man heute für spektrochemische Zwecke das Verhältnis der Linien H_β und H_α , sowie H_γ und H_α zu benutzen, während anfänglich die Fraunhoferschen Linien H und A hierzu gedient hatten.

5. Gesetzmäßigkeiten der Brechungs-exponenten in Zusammenhang mit der Konstitution. Molekularer Brechungskoeffizient.

Ein allgemeiner Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Konstitution eines Körpers ist bislang nicht bekannt geworden. Unsere Kenntnisse beschränken sich auf einige wenige Einzelheiten, denen allgemeinere Gültigkeit zukommt. So steigt z. B. mit wachsendem Molekulargewicht im allgemeinen in homologen Reihen der Brechungs-exponent; tritt Verzweigung der Kette ein, so sinkt er, ebenso wie dies das spezifische Gewicht tut. Im Gegensatz hierzu bedingt ein Ringschluß ein beträchtliches Ansteigen der Indices. Daß besonderen Elementen und Gruppen ebenso wie auftretenden Doppelbindungen eine spezielle Steigerung der Größenordnung entspricht, wurde bereits erwähnt. Auch ein speziell konstitutiver Einfluß ist bekannt, der die Lagerung der Doppelbindungen im Molekül betrifft; dem konjugierten System von Doppelbindungen $-C=C-C=C-$ entspricht stets der höhere Brechungsindex und zusammenhängend damit auch die größere Dispersion, als dem unkonjugierten, dem isolierten Systeme¹⁾. Z. B.

	n_D^{20}	$n_D^{20} - n_A^{20}$
Diallyl		
$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH = CH_2$	1,4010	0,0158
Hexadiën-2-4		
$CH_3 - CH = CH - CH = CH - CH_3$	1,4525	0,0273

Ueber einen allgemeinen Zusammenhang additiver Art war bisher nichts bekannt. Tatsächlich scheint ein solcher jedoch zu existieren, und für aliphatische Verbindungen ist unter gewissen Beschränkungen ein solcher additiver Zusammenhang unter Bezug auf ein und dieselbe

¹⁾ Ueber die Ausdrücke konjugiert und isoliert s. spätere Ausführungen.

Temperatur in ebenso weitgehendem Maße nachzuweisen, als dies für das Gebiet der Molekularrefraktion und Dispersion der Fall ist ¹⁾. Vielleicht haben wir in dieser Beobachtung ein Verfahren, das einmal geeignet sein wird, eine brauchbare Ergänzung zur Refraktion und Dispersion darzustellen, da sich hier gleichzeitig konstitutionelle Einflüsse sehr viel schärfer zum Ausdruck bringen.

Will man die Additivität eines Moleküls in bezug auf den Brechungsexponenten ermitteln, so ist die erste Aufgabe, diesen mit der Molekülgröße in irgendwelche Beziehung zu setzen. Der einfachste Ausdruck wäre das Produkt aus Molekulargewicht und dem Brechungsexponenten des Körpers bezogen auf einen bestimmten Strahl und eine bestimmte Temperatur; gewählt wurde Natriumlicht und die Temperatur von 20°, womit der Ausdruck lautete

$$M \propto n_D^{20},$$

der als molekularer Brechungskoeffizient bezeichnet werden soll ²⁾.

Um zu erproben, ob diesem Ausdruck additiver Charakter zukommt, kann man am besten auf die Methoden zurückgreifen, die bei den Atomrefractionen sich als erprobt erwiesen und bei deren Besprechung behandelt werden sollen, während hier diese Frage nur kurz gestreift werden kann.

In erster Linie war an dem vorhandenen Material, das fürs erste nicht allzu ausgedehnt zur Verfügung stand, ein konstantes Inkrement für die Gruppe CH₂ in homologen Reihen zu ermitteln. Da bekanntlich normale Reihen größere Brechungsexponenten liefern als entsprechende verzweigte, waren stets Systeme von entsprechendem Bau (also normale, einmal verzweigte, zweimal verzweigte Körper usw.) für sich zu untersuchen. Es stellte sich heraus, daß in dem Ausdruck tatsächlich eine additive Form des Brechungsexponenten vorhanden ist.

Als molekularen Brechungskoeffizienten lieferten für die Gruppe CH₂:

Anzahl	Körperklasse	Inkrement für CH ₂	Anzahl der Intervalle ³⁾
7	Paraffine	20,586	69
6	Olefine	20,802	30
3	Aldehyde	20,490	25
9	Ketone	20,528	83
10	Säuren	20,533	58
11	Alkohole	20,510	89
13	Ester	20,492	159

¹⁾ Eisenlohr, unveröffentlicht.

²⁾ Dieser Ausdruck wurde vorübergehend von Schrauf zur Bezeichnung der Molekularrefraktion gebraucht, drang als solcher aber nicht weiter durch.

³⁾ Ueber die Bedeutung der Intervalle siehe S. 45.

Die Reihe der Olefine enthält noch irgend eine kleine Unstimmigkeit; läßt man diese Klasse von Körpern weg, so resultiert als Mittelzahl

20,512,

wobei die größten Abweichungen von ihr nur 0,2% betragen¹⁾.

Ausgehend von diesem molekularen Brechungskoeffizienten für die Gruppe CH_2 , dem Grundwert, lassen sich auf dem gleichen Wege, der später beim Kapitel der Atomrefraktionen zu skizzieren sein wird, für die einzelnen Elemente und ihre Sonderformen (Karbonyl-, Hydroxyl-, Aethersauerstoff) wie für die Aethylenbindungen Atomkonstanten aufstellen, deren Summe für ein beliebiges Molekül innerhalb der Fehlergrenzen mit dem Produkt aus Molekulargewicht und beobachtetem Brechungsexponenten n_D^{20} übereinstimmen wird; so wurde z. B. für Methyl-nonylketon $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}$ die Zahl 242,9 gefunden, während sich aus den Atomkonstanten 243,2 berechnet.

Dem Wasserstoff, ebenso wie den Aethylenbindungen entsprechen hierbei negative Werte, und damit übereinstimmend kommen dem einfach gebundenen Hydroxylsauerstoff größere Konstanten als dem an Kohlenstoff doppelt gebundenen Karbonylsauerstoff zu.

Diese additive Methode, ebenso ihre Beeinflussung durch strukturelle Einflüsse bedarf naturgemäß noch sehr ausgedehnter Behandlung, bis es möglich sein wird, sie auf komplizierter gebaute Körper auszudehnen. Späteren Ausführungen soll nur noch vorausgenommen werden, daß auch die Atomrefraktionen an solch einfachst gebauten aliphatischen Körpern abgeleitet wurden, um erst späterhin auf kompliziertere Verbindungen angewandt zu werden.

¹⁾ Die größte Genauigkeit für das Refraktionsinkrement der Gruppe CH_2 betrug bei Brühl 3%, bei Eisenlohr 0,7%; vgl. darüber Z. phys. Ch. 75, 600 [1910].

Molekularrefraktion und Molekular- dispersion.

1. Refraktionskonstante.

Als allgemeinen Zusammenhang zwischen Größe und Beschaffenheit des Moleküls und dem Lichtbrechungsvermögen des Körpers war schon lange die Molekularrefraktion eingeführt, der sich etwas später die Methode der Molekulardispersion zur Seite stellte.

Diese Beziehungen zwischen Molekül und seinen optischen Eigenschaften führen als weitere Konstante neben dem Brechungsexponenten das auf dieselbe Temperatur bezogene spezifische Gewicht in die „Refraktionskonstante“ ein, um einen von den äußeren Bedingungen unabhängigen Ausdruck zu erhalten¹⁾.

Die Versuche, einen Ausdruck für das Brechungsvermögen eines Körpers zu finden, gehen bis auf Newton, also über 200 Jahre, zurück. Dieser englische Forscher war es, der ausgehend von seiner Theorie über die Lichtemission für eine Beziehung zwischen Lichtbrechungsvermögen eines Körpers und seinen Eigenschaften den ersten Ausdruck in der Formulierung $\frac{n^2 - 1}{d}$ aufstellte. $n^2 - 1$ war für ihn der Ausdruck der brechenden Kraft; diese Formel, geteilt durch die Dichte bei derselben Temperatur, bezeichnete er als „absolute refractive power“. Irgendwelche weitergehende Spekulationen oder Anwendungen verband Newton nicht mit dieser Aufstellung²⁾.

Volle hundert Jahre später kam Laplace in seiner „Mécanique céleste“³⁾ auf die Newtonsche Formel zurück und stellte die Behauptung auf, daß dieser Ausdruck für ein und denselben Körper von äußeren Bedingungen, wie Temperatur und Druck, unabhängig sein müsse. Zu diesem Satze hatten ihn unter anderem die ersten praktisch angestellten

¹⁾ Ueber die Bestimmung des spezifischen Gewichtes und die zum Zwecke refraktometrischer Bestimmungen verwandten Pyknometer vgl. z. B. Refraktometr. Hilfsbuch S. 62.

²⁾ Eine interessante Aeußerung knüpfte Newton an die Tatsache, daß Brechungsvermögen und absolute brechende Kraft des Diamants sich als außergewöhnlich hoch ergaben: der Diamant müsse brennbar sein. Eine These, welche erst hundert Jahre später Lavoisiers Versuch bestätigte.

³⁾ Mécan. céleste 4, 232.

Versuche veranlaßt, welche Biot und Arago¹⁾ in der Untersuchung von Gasen durchgeführt hatten; ihr weitreichendes Ergebnis hatte gelautet²⁾:

1. Das um eins verminderte Quadrat des Brechungskoeffizienten ändert sich proportional der Dichte, oder „die brechende Kraft“ der Gase ist konstant.

2. Die brechende Kraft von Gemengen ist die Summe der entsprechenden Werte der Bestandteile.

3. Für chemische Verbindungen gilt der zweite Satz nicht allgemein; während er für einige zutrifft, finden bei anderen erhebliche Abweichungen statt.

Die Versuche wurden von Arago und Petit³⁾ fortgesetzt, und die Gültigkeit des Ausdrucks für Gase bestätigt; sie fanden jedoch, daß auch andere Ausdrücke von der allgemeinen Formel $\frac{n^2 - 1}{d}$ (x eine ganze, nicht zu große Zahl) dieselben Dienste leisten, und zwar deshalb, weil die Indizes der Gase nicht weit von der Einheit abweichen und folglich $n - 1$, $n^2 - 1$, $n^3 - 1$ usw. nahezu proportional sind. Sie gingen dann zur Prüfung der Ausdrücke bei größeren Dichteänderungen über, indem sie die Substanzen in flüssigem und gasförmigem Zustand untersuchten, also an den Ausdruck sozusagen eine dritte Forderung stellten: Unabhängigkeit von dem Aggregatzustand. Es zeigte sich, daß der Newtonsche Ausdruck dieser Forderung nicht gerecht wurde, indem die Werte für die Dampfform bedeutend kleiner ausfielen als für den flüssigen Zustand.

Dulong⁴⁾ wandte den Newtonschen Ausdruck zu näheren Untersuchungen von Gasgemischen an; während er für das Gemenge zweier Gase das Resultat von Biot und Arago, Gültigkeit des Ausdruckes, bestätigen konnte, traf dies nicht für Gase zu, welche sich chemisch verbinden.

Sprachen derart die Versuche sich gegen eine ausgedehntere Anwendbarkeit dieses ersten Refraktionsausdruckes aus, so wurde ihm auch um die Mitte des 19. Jahrhunderts die Grundlage, auf der er aufgebaut war, entzogen: die Emissionstheorie des Lichtes unterlag der Undulationstheorie. Einen neuen Refraktionsausdruck, aus der letzteren heraus begründet, konnte man freilich zunächst nicht zutage fördern, so daß noch beträchtliche Zeit der Newtonsche Ausdruck der einzige blieb; ihn benutzten demgemäß die Arbeiten von Becquerel und Cahours⁵⁾,

¹⁾ Gilb. Ann. 25, 345 und 26, 36 [1807].

²⁾ Ostwald, Allg. Chemie, 2. Aufl., S. 408.

³⁾ Ann. chim. phys. 1, 1 [1816].

⁴⁾ Ann. chim. phys. 31, 154 [1856].

⁵⁾ Compt. rend. 11, 867 [1840].

welche für gleich zusammengesetzte Körper nahezu gleiche Refraktionswerte fanden, ferner Deville¹⁾, der sich besonders mit der Untersuchung von Mischungen beschäftigte. Neue Versuche schränkten dann die Brauchbarkeit des Ausdruckes noch mehr ein, indem Gladstone und Dale²⁾ zeigten, daß er auch kleineren Dichteänderungen bei Flüssigkeiten keineswegs genügt, wofür als Beispiel ihre Daten für Alkohol angeführt seien:

Aethylalkohol.

	0°	20°	40°	60°
$\frac{n_A^2 - 1}{d}$	0,7754	0,7716	0,7675	0,7628

Die Anregung zu einem neuen Ausdruck gab Beer³⁾, der auf den konstanten Wert aufmerksam machte, den Gase für den um die Einheit verminderten und durch das spezifische Gewicht geteilten Brechungsindex liefern. Gladstone und Dale⁴⁾ kamen in Zusammenhang mit der Tatsache, daß der Brechungsexponent schneller steigt und fällt als die Dichte, zum gleichen Ergebnis: daß der Ausdruck $\frac{n - 1}{d}$ eine Konstante sein müsse⁵⁾. Sie erprobten ihn an einem Material von ungefähr 90 organischen Flüssigkeiten und gelangten zu dem Resultat, daß der neue Ausdruck, den sie „specific refractive energy“ nannten, tatsächlich nahezu konstant sei, während die nach der Newtonschen Formel berechneten Werte keinen Anspruch auf Konstanz erheben können:

 Schwefelkohlenstoff. (CS₂)

	$\frac{n_A - 1}{d}$	$\frac{n_A^2 - 1}{d}$
11°	0,5694	1,4782
22,5°	0,5680	1,4714
36,5°	0,5669	1,4599

Das Beispiel des Schwefelkohlenstoffs zeigt, daß auch der neue Ausdruck, der kurz zur Unterscheidung von späteren die n-Formel genannt

¹⁾ Compt. rend. 11, 865 [1840]; Ann. chim. phys. (3) 5, 129 [1842]; Pogg. Ann. 57, 267 [1842].

²⁾ Phil. Trans. 153, 321 [1863].

³⁾ Beer, Einleitung in die höhere Optik S. 53 [1853].

⁴⁾ Phil. Trans. 153, 820 [1863].

⁵⁾ Gladstone u. Dale erwähnen die Beersche Hypothese nicht.

wird, nicht völlig konstante, sondern mit steigender Temperatur fallende Werte für die „spezifische Refraktion“ liefert.

Gladstone und Dale wiesen ferner auf die Brauchbarkeit des Ausdrucks für Mischungen hin, eine Frage, die auch im Zusammenhang mit den anderen Ausdrücken noch zu erörtern sein wird. Für die recht gute Konstanz des Refraktionsausdrucks sprachen auch besonders die ausgedehnten Landolt'schen Untersuchungen¹⁾. Seine schwache Seite ist dagegen seine auf reiner Empirie beruhende Aufstellung, die auch nicht durch eine leicht verständliche physikalische Deutung, wie sie Le Blanc und Rohland²⁾ gaben, aufgehoben wird. Die n-Formel fand infolge ihrer Konstanz schnell allseitige Anwendung, bis ihr ein dritter, auf theoretischer Grundlage begründeter Ausdruck erfolgreich Konkurrenz zu machen begann, um sie endlich völlig zu verdrängen. Es ist dies die sogenannte n^2 -Formel, der Ausdruck

$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$, auf dessen Ableitung infolge seiner Wichtigkeit und wie es scheint dauernden Ueberlegenheit über andere Formeln etwas näher einzugehen ist. Der neue Ausdruck ist unabhängig von zwei verschiedenen Seiten, von L. Lorenz³⁾ und H. A. Lorentz⁴⁾ aufgestellt worden.

In einer „Ueber die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte“ betitelten Arbeit gelangt Lorentz auf Grund der Maxwell'schen elektromagnetischen Lichttheorie und ausgehend von der Maxwell'schen Gleichung $k = n^2$ (k = Dielektrizitätskonstante) unter gewissen Annahmen zum Refraktionsausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$, indem n den dispersionsfreien Brechungsexponent ($n_{\lambda, \infty}$) bezeichnet.

Die Hauptannahme ist die, daß der Aether zwischen den einzelnen Molekülen, etwa ausgenommen eine dünne Umhüllungsschicht dieser

¹⁾ Pogg. Ann. 123, 595 [1864].

²⁾ „Betrachtet man den Brechungsexponenten als die Zeit, in der ein Lichtstrahl eine bestimmte Schicht eines Stoffes durchsetzt, wenn man zur Zeiteinheit den Zeitabschnitt nimmt, den er zum Durcheilen der gleichen Strecke im luftleeren Raum bzw. in der Luft nötig hat, so gibt uns $n-1$ den Zeitverlust an. Multiplizieren wir für verschiedene Körper diese Ausdrücke mit den Aequivalentvolumina $\frac{A}{d}$, so geben uns die erhaltenen Werte, die Aequivalentrefraktionen, einen Vergleich

für die Zeitverluste, die ein Lichtstrahl erleidet, wenn er eine gleiche Anzahl Aequivalente der verschiedenen Stoffe durchsetzt“. Z. phys. Chem. 19, 261 [1896].

³⁾ Wied. Ann. 11, 70 [1880], bereits früher veröffentlicht in Vidensk. Selsk. Skrifter (5) 8, 205 [1869] und 10, 485 [1875], vgl. auch Wied. Ann. 20, 1 [1883].

⁴⁾ Wied. Ann. 9, 641 [1880] und Verhandelingen d. Akad. v. Wet. te Amsterdam, Deel 18, 1879.

Teilchen, dieselben Eigenschaften aufweist wie der Aether des freien Raumes; dagegen wird keine bestimmte Form der Moleküle vorausgesetzt, wie dies die zweite Ableitung für die isotrop gedachten Moleküle, die Lorenzsche, unter Annahme der eben genannten Eigenschaften für den Zwischenäther der Moleküle tut. Sie geht von der Undulationstheorie der Lichtfortpflanzung aus und gelangt auf Grund einer sehr komplizierten rechnerischen Ableitung zum gleichen Ausdruck. Nach Exner¹⁾ bedeutet die Konstante gemäß seiner Ableitung dasjenige Volumen, das von den Molekülen der Masseneinheit tatsächlich eingenommen wird; der mit dem Molekulargewichte vervielfachte Ausdruck gibt ein Maß für das tatsächliche Volum des Moleküls ohne die Aetherhülle in relativen Werten.

Beide Autoren prüften die Formel auf ihre Konstanz hin, der auch sie nicht völlig gerecht wird, da der Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ mit steigender Temperatur im Gegensatz zu der n-Formel etwas ansteigende Werte liefert, wie die folgenden Lorenzschen Zahlen zeigen:

	Flüssigkeit		Dampf
	10°	20°	100°
Aethyläther	0,3026	0,3029	0,3068
Aethylalkohol	0,2804	0,2807	0,2825
Wasser	0,2062	0,2061	0,2068
Chloroform	0,1790	0,1791	0,1796
Aethyljodid	0,1557	0,1558	0,1571
Aethylacetat	0,2547	0,2549	0,2683
Schwefelkohlenstoff .	0,2805	0,2809	0,2898

Die größten Abweichungen dieser für den Strahl D beobachteten Refraktionen betragen für das Temperaturintervall von 90° 5%; mit diesem verhältnismäßig kleinen Wert erachtet Lorenz die Uebertragung des nur für den Index unendlicher Wellenlänge abgeleiteten Ausdrucks für solche des sichtbaren Spektrums für berechtigt. In der Tat stellen die Wellenlängen für Strahlen des sichtbaren Gebietes (400 bis 800 Milliontel Millimeter) noch angenähert ∞ große Werte im Vergleich mit dem von den einzelnen Atomen und Molekülen eingenommenen Raum dar.

Die Gültigkeit des neuen Ausdrucks erfuhr eine weitgehende experimentelle Prüfung, vor allem im Vergleich mit der älteren Gladstone-Dale'schen Formel, die zu verdrängen sie berufen war, obwohl sie sich dieser nicht durchgehends als überlegen erwies²⁾. Wohl erweist sich die n²-Formel

¹⁾ Wiener Akad. Ber. 91, 850 [1885]; Monatsh. d. Chem. 6, 249 [1885].

²⁾ Ueber eine eingehende Darstellung dieser Verhältnisse vgl. Graham-Ottos Lehrbuch I, 3, S. 581.

für Temperaturänderungen, vor allem solche verbunden mit Uebergang des flüssigen Aggregatzustandes in den gasförmigen, entsprechend den angeführten Zahlen als entschieden leistungsfähiger, z. B.¹⁾:

	$\frac{n-1}{d}$ Flüssigkeit	Dampf	$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ Flüssigkeit	Dampf	Temperatur der Flüssigkeit
Schwefelkohlenstoff .	0,4347	0,4977	0,2898	0,2805	10°
Chloroform	0,2694	0,3000	0,1796	0,1790	10°
Aethylalkohol . . .	0,4288	0,4588	0,2825	0,2804	10°
Methyljodid	0,3889	0,4154	0,2559	0,2567	12,6°
Benzol	0,4880	0,5692	0,3253	0,3347	21,8°

Dagegen soll jedoch das Verhältnis für den Wechsel der festen und flüssigen Form nach Damiens²⁾ allerdings sehr beschränkten Versuchen umgekehrt liegen; und ebenso übertrifft überraschenderweise der empirische Ausdruck den theoretisch abgeleiteten bei Veränderungen des Drucks, wie dies durch die Versuche von Jamin³⁾, Mascart⁴⁾, Quincke⁵⁾ und Zehnder⁶⁾ sichergestellt ist. Ueber das Verhältnis der Leistungsfähigkeit beider Ausdrücke an Gemischen (Lösungen) wird bei deren speziellen Behandlung zu reden sein.

Da demnach der neue Ausdruck keine völlige Konstanz gegenüber äußeren Bedingungen zeigt, versuchte man ihn auf verschiedene Weise in eine noch leistungsfähigere Form zu kleiden; zu erwähnen wäre aber sogleich, daß keine derartige Bestrebung gegenüber dem Lorentz-Lorenzschen Ausdruck eine größere Bedeutung gewonnen hat.

Eykman's Refraktionsformel. Von der Tatsache ausgehend, daß die n -Formel mit steigender Temperatur abnehmende, der n^2 -Ausdruck steigende Werte ergibt, suchte Eykman nach einem mittleren Wert, der auch für große Temperaturänderung Konstanz verbürgte. Der Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ läßt sich umformen in $\frac{n^2-1}{n+1} \cdot \frac{1}{d}$, der sich vom Lorentz-Lorenzschen Ausdruck nur durch den Nenner unterscheidet; der gesuchte Wert muß demnach zwischen n^2+2 und $n-1$ liegen. Dadurch, daß Eykman den Refraktionsausdruck in Proportion zur

¹⁾ Vgl. z. B. Brühl, Z. physik. Chem. 7, 1 [1891]. Nach Rimbach a. a. O. sollen gewöhnlich beim Temperaturintervall 20—100° die Abweichungen für die n^2 -Formel in die dritte, für die n -Formel in die zweite Dezimalstelle gelangen.

²⁾ Journ. de physique 10, 394, 431 [1881].

³⁾ Ann. chim. phys. (3) 52, 163 [1858].

⁴⁾ Compt. rend. 78, 801 [1874].

⁵⁾ Wied. Ann. 19, 401 [1883].

⁶⁾ Wied. Ann. 34, 91 [1888].

Dichteänderung setzt und die so gewonnenen Resultate durch eine graphische Interpolation verwertet¹⁾, findet er diesen Nenner zu $n + 0,4$. Tatsächlich verbürgt diese Formel $\frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \cdot \frac{1}{d}$ auch für sehr große Temperaturintervalle eine weitgehende Konstanz, die beiden anderen Ausdrücke darin weit übertreffend:

Hexan (Ha)	14°	45°	Differenz für + 31°
$\frac{n - 1}{d}$	0,5826	0,5786	- 0,0040
$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	0,3538	0,3546	+ 0,0008
$\frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \cdot \frac{1}{d}$	0,7756	0,7758	+ 0,0002

Methylhexylketon (Ha)	20,8°	138,4°	Differenz für + 117,6°
$\frac{n - 1}{d}$	0,5069	0,5021	- 0,0048
$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	0,3053	0,3078	+ 0,0025
$\frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \cdot \frac{1}{d}$	0,6732	0,6734	+ 0,0002

Wenn trotzdem dieser Ausdruck über die Eykmanschen Arbeiten hinaus keine Anwendung fand, ebenso wie dies für einige weitere Formulierungen: $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ (Zecchini²⁾, $\frac{n - 1}{n \cdot d}$ (Edwards³⁾, ferner die Ausdrücke $\frac{n - 1}{n + 2} \cdot \frac{1}{d}$ (Johst⁴⁾ und $\frac{n - 1}{n^2 + x} \cdot \frac{1}{d}$ (Ketteler⁵⁾ usw. zutrifft, so liegt dies daran, daß man womöglich stets den theoretisch begründeten Ausdruck einem empirisch ermittelten vorzieht⁶⁾.

Auf Grund physikalischer Erwägungen formt Ketteler⁷⁾ den New-

¹⁾ Rec. trav. chim. 14, 185 [1895].

²⁾ Gazz. chim. Ital. 25, II, 269 [1895].

³⁾ Amer. chem. Journ. 16, 625; 17, 478 [1894].

⁴⁾ Wied. Ann. 20, 47 [1883].

⁵⁾ Wied. Ann. 30, 288 [1887].

⁶⁾ Nach Eykmans allerdings alleinstehenden Ansichten (Chem. Weekblad 3, 654 [1906]) wäre nicht nur seine eigene, sondern auch die Gladstone-Dalesche Refraktionsformel dem n^2 -Ausdruck durchaus überlegen.

⁷⁾ Wied. Ann. 33, 356 [1888]; 35, 662 [1888].

tonschen Ausdruck zu einem zweigliedrigen $(n^2 - 1)(v - \beta) = M$ um, der dem Zwischenäther der Moleküle dadurch gerecht werden soll, daß v das tatsächliche Volumen (Moleküle + Aether), β das Volumen bei unendlichem großem Drucke (Moleküle ohne Aether) bedeutet. Der Kettlersche Ausdruck ist insoweit umfassend, als er für gewisse Spezialfälle in die anderen Ausdrücke übergeht, z. B. für den Gaszustand (β gegen v verschwindend) in die Newtonsche Formulierung $(n^2 - 1/v)^1$, wogegen er für den Fall, daß $\beta = \frac{1}{3} M$ ist, mit der Lorentz-Lorenzschen Formel identisch wird. Für ein bestimmtes Temperaturintervall sieht sich Ketteler jedoch genötigt, der Formel noch Zusatzglieder anzureihen, wodurch die Verhältnisse äußerst kompliziert werden²⁾.

Während sämtliche bisher erwähnten Arbeiten älteren Datums sind, nimmt eine ganz neue Arbeit von Wiener³⁾ „Zur Theorie der Refraktionskonstanten“ diese Frage wieder auf und prüft auf elektrostatischem Wege die Grundlagen des Lorentz-Lorenzschen Ausdrucks; das Verfahren gestattet das Quadrat eines Brechungsexponenten für irgendeine beliebige Farbe als Dielektrizitätskonstante einzusetzen, ist also nicht auf den dispersionsfreien Index angewiesen.

Nach Wiener ist die Lorentz-Lorenzsche Formel für kugelförmige isotrope Moleküle gültig. Nun ist jedoch auch eine jede homogene Substanz tatsächlich ein Gemisch von Masse und Aether, und je nachdem die Masse in Aether oder der Aether in die Masse eingebettet ist, ist eine andere Formel gültig. Der Lorentz-Lorenzsche Ausdruck träfe etwa für den letzteren Fall (Aether in Masse) zu, den der flüssigen und festen Körper; dagegen wären vielleicht die Gase als der zweiten Möglichkeit (Masse in Aether) entsprechend anzusehen, und damit lassen sich für den Uebergang des flüssigen (festen) Aggregatzustandes in den gasförmigen Ano-

¹⁾ In den in dieser Behandlung erwähnten älteren Formeln wurde vielfach das Volumen eingesetzt, während bisher der Einheitlichkeit halber stets die Ausdrücke mit dem spezifischen Gewicht formuliert wurden.

²⁾ Ueber Einzelheiten vgl. Rimbach, l. c. S. 586, wo auch ein ähnlicher zweigliedriger Ausdruck von Hibbert [Phil. Mag. (5) 40, 321 [1895] $(n - 1)(v - \beta) = \text{const.}$, eine Erweiterung der Gladstone-Daleschen Formel, besprochen ist und woher die folgende Tabelle entnommen ist, welche die Leistungsfähigkeit dieser mehrgliedrigen Ausdrücke hervorheben soll:

Schwefelkohlenstoff.

t°	$(n - 1)(v - \beta)$
- 20°	0,46879
± 0°	0,46874
+ 20°	0,46873
+ 40°	0,46871

³⁾ Ber. d. sächs. Ges. d. Wissensch., mathem.-physik. Kl. 62, 256 [1910].

malien erwarten, eine Erscheinung, die in der Tat zutrifft (vgl. S. 20). Vor allem aber verlangen Moleküle, die von der Kugelform abweichen, andere Ausdrücke, z. B. ganz entschieden die zylinderförmigen Molekeln. Aus den Berechnungen vermag Wiener eine gewisse Größe zu ermitteln, die zwei betragen muß, wenn es sich um kugelförmige, in Aether eingelagerte Moleküle handelt, und eine Versuchsreihe an Dielektrizitätskonstanten von Mischungen bestätigte diese Zahl. (Die Zahl Zwei der Gleichungen korrespondiert mit der Lorentz-Lorenzschen Formel.) Je mehr die Gestalt von der Kugelform abweicht, desto mehr wächst diese Zahl über zwei hinaus, wie sich dieses besonders für die in Betracht gezogene Säulenform der Moleküle bestätigt. Es lassen sich derart Schlüsse auf die Gestalt der Moleküle der Substanzen ziehen; und in der Tat scheinen manche Molekülformen beträchtlich von der Kugelform abzuweichen, z. B. spricht dies Wiener für das Molekül des Benzols aus.

Auf die Wienerschen Darlegungen wird beim Kapitel „Lösungen“ nochmals zurückzukommen sein. Sie stellen uns den heute herrschenden Refraktionsausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ als einen Näherungsausdruck dar, dessen strenge Gültigkeit sie unter Umständen beschränken.

2. Spezifische Refraktion und Molekularrefraktion.

Die ersten Bestrebungen, eine gültige Refraktionskonstante zu finden, entsprang theoretischen Gründen, ebenso wie die Summe von bisher genannten Arbeiten nur von dem Gedanken ausging, dieser Konstanten durch Versuche eine praktische Grundlage zu schaffen.

Diese „spezifische Refraktion“, wie sie uns die Konstanten liefern, ist an und für sich ebensowenig imstande, Aufschlüsse über Verbindungen von verschiedener Größe des Moleküls im Verhältnis zueinander zu geben, wie etwa der Brechungsexponent bezogen auf einen bestimmten Strahl und eine bestimmte Temperatur.

Der erste Versuch, diese Refraktionskonstante auch zum Vergleich von Körpern mit verschiedenem Molekulargewicht untereinander zu benutzen, geht auf Berthelot¹⁾ zurück, der eine solche Konstante unter Einsetzung des Molekulargewichts benutzte. Das Produkt aus diesem und der Newtonschen Formel für die spezifische Refraktion

$$P \propto \frac{n^2 - 1}{d}$$

nannte er „pouvoir réfringent spécifique“. (Er nannte also den Ausdruck, den wir heute mit Molekularrefraktion bezeichnen, spe-

¹⁾ Ann. chim. phys. (3) 48, 342 [1856].

zifische Refraktion, unter welcher man nun den nicht mit dem Molekulargewicht multiplizierten Refraktionsausdruck versteht.) Berthelot war also der erste, der sich die Molekularrefraktion als Hilfsmittel zur Charakterisierung eines Körpers dienstbar zu machen suchte. (Weiteres über Berthelots Anwendung der neuen GröÙe beim Kapitel der Atomkonstanten, vgl. S. 32.)

Nach ihm griff Schrauf¹⁾ zur Verwendung der Molekularrefraktion; seinen Ausdruck $P \left(\frac{A^2 - 1}{d} \right)$ bezeichnet er mit Refraktionsäquivalent²⁾.

Fast gleichzeitig entstanden die ersten umfassenden Arbeiten Landolts über die Molekularrefraktion unter Benutzung des mit dem Molekulargewicht vervielfachten Gladstone-Daleschen Ausdrucks $\frac{n-1}{d} \cdot M$.

In diesen Landoltschen Arbeiten haben wir den Ausgangspunkt für unsere heutige Lehre der Molekularrefraktion zu sehen, welche auf dem von ihm geführten Nachweis der weitgehenden Additivität dieser Konstante fußt.

Ihrer absoluten Höhe nach fallen die Zahlen für die spezifische wie für die molekulare Refraktion eines Körpers ganz verschieden aus, je nachdem man einen der genannten Refraktionsausdrücke zugrunde legt. In der neueren Literatur findet man neben dem allgemein gebräuchlichen Lorentz-Lorenzschen Ausdruck noch einige Angaben nach der Gladstone-Daleschen Formel, sowie in Eykmanschen Arbeiten Berechnungen nach dessen Formel $\frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \cdot \frac{M}{d}$. Die Eykmansche Formel liefert nach der Formulierung die höchsten Zahlenwerte, die Lorentz-Lorenzsche die niedrigsten.

Es berechnet sich z. B. für einen Körper vom Brechungsexponenten $n = 1,5$, der Dichte 1,0 und dem Molekulargewicht 100:

	$\frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \cdot \frac{M}{d}$	$\frac{n - 1}{d} \cdot M$	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$
Spezifische Refraktion .	0,6485	0,5000	0,2942
Molekularrefraktion . .	64,85	50,00	29,42

Die Molekularrefraktion wird heute allgemein mit M , mitunter auch mit MR bezeichnet, zu welchem Zeichen nur noch der betreffende Strahl hinzuzusetzen ist, also z. B. M_a oder MR_a .

Nach Landolts Vorschlag einigte man sich dahin, mit dem Buchstaben M (groß M in lateinischer Schrift) den für die Molekularrefrak-

¹⁾ Pogg. Ann. 119, 461 [1863].

²⁾ Ueber die Bedeutung der GröÙe A vgl. S. 27.

tion nach der Gladstone-Daleschen Formel, mit dem Buchstaben \mathfrak{M} (groß \mathfrak{M} in deutscher Schrift) den nach der Lorentz-Lorenzschen Formel ermittelten Wert zu bezeichnen. Da für neuere Literaturangaben nunmehr fast stets nur eine einzige Formel in Betracht kommt, ist diese früher wichtige Unterscheidung so ziemlich in Vergessenheit geraten. Wo heute die Molekularrefraktion trotzdem nach verschiedenen Ausdrücken berechnet angegeben wird, pflegt der Autor die zugrunde gelegten Formeln seinen Refraktionswerten beizufügen.

Genauigkeit der ermittelten Molekularrefraktion.

Die Messungen der beiden nötigen Konstanten, der Brechungsindizes einerseits und andererseits die Angabe für die Dichte können bei genauem Arbeiten den Index bei der Ablesung auf 1—2 Minuten genau, für gelblich gefärbte Substanzen etwa auf 5 Minuten genau ermitteln; das entspräche ungefähr einer Unsicherheit von einer Einheit in der 4. Dezimale für die Molekularrefraktion. Für die Dichtebestimmung wären bei Wiederholung der Messung als größte Fehlergrenze etwa 5 Einheiten in der 4. Dezimale anzusehen. Unter Zugrundelegen dieser Werte ist für ein Molekulargewicht von 100 als größte Abweichung der Betrag von $\pm 0,2$ Einheiten anzusehen¹⁾, welcher Wert innerhalb gewisser Grenzen auf Grund der Höhe des Molekulargewichts variabel wird.

Eine ältere Angabe über die Fehlergrenzen stammt von Landolt²⁾, der seinen Berechnungen die $\frac{n-1}{d}$ -Formel zugrunde legt; sie beträgt nach ihm für ein

Molekulargewicht 100	200	300 usw.
$\pm 0,2$	$\pm 0,4$	$\pm 0,6$ Einheiten.

Brühl³⁾ setzte nach seinen sehr zahlreichen Beobachtungen als Fehlergrenze für die Molekularrefraktion bei Verwendung eines mittelgroßen Molekulargewichtes (110—120) eine Abweichung von $\pm 0,3$ Einheiten ein (n^2 -Formel).

3. Die Molekularrefraktion angegeben für den dispersionsfreien Brechungsexponenten.

Wie bereits anfangs dieser Ausführungen betont wurde, ist der Brechungsexponent für einen gewissen Strahl deshalb für einen Körper keine genaue Angabe, weil der betreffende Strahl abhängig von dem

¹⁾ Refrakt. Hilfsbuch S. 85—87.

²⁾ Landolt, Pogg. Ann. 123, 601 [1864] und Ann. 213, 96 [1882]. Auf die n^2 -Formel berechnet, fallen diese Werte kleiner aus, vgl. S. 24.

³⁾ Brühl, Ber. 25, 1955 [1892].

dem Körper eigenen Zerstreungsvermögen ist. Fallen z. B. für zwei Körper die Indizes für den Strahl D zusammen, so braucht dies für den Strahl H_α durchaus nicht der Fall zu sein, ja es läßt sich ohne weiteres das Gegenteil erwarten (S. 9). Man ist also genötigt, entweder bei der Angabe des Brechungsexponenten die Dispersion irgendwie zu eliminieren, oder man wird sich auf einen bestimmten Strahl einigen müssen, wenn man den Zusammenhang zwischen der Konstitution und dem Brechungsvermögen verschiedener Substanzen darzustellen wünscht.

Die Forscher, welche sich in den sechziger Jahren besonders des Gebietes der Molekularrefraktion annahmen, wählten den ersteren Weg, der dadurch verwirklicht werden konnte, daß man auf den dispersionsfreien Brechungsexponenten, das ist der Index eines Strahles von unendlich großer Wellenlänge, Bezug nahm. Dieser Grenzwert ist frei von jedem Einflusse der Dispersion und mußte hiernach für eine jede Substanz ohne weiteres vergleichbar sein.

Auf optischem Wege läßt sich der dispersionsfreie Brechungsexponent experimentell nicht ermitteln¹⁾; so war man darauf angewiesen, zu ihm auf rechnerischem Wege zu gelangen und zwar durch Anwendung eines extrapolierenden Verfahrens, für das möglichst viele Bestimmungen im sichtbaren Teile des Spektrums und unter möglichster Ausdehnung über dieses die Grundlagen bildeten; gewöhnlich wurden als solche Grundlage die Indizes für die Strahlen K_α , Li, H_α , Na, Ti, H_β und H_γ bestimmt, wenn man nicht vorzog, von gewissen entsprechenden Linien des Sonnenspektrums auszugehen (S. 2).

Zur Berechnung dienten die Dispersionsformeln, welche die Brechungsexponenten für die verschiedenen Lichtarten in Abhängigkeit der zugehörigen Wellenlängen darzustellen hatten. Von solchen Formeln wurde eine ganze Anzahl aufgestellt, teils auf empirischer Grundlage beruhend, teils ausgehend von theoretischen Anschauungen. Die ersteren haben keinerlei Wichtigkeit erlangt, zumal sie verhältnismäßig bald die Grenzen ihrer Leistungsfähigkeit eben auf Grund der empirischen Ableitung erreichten.

Dagegen sind einige der theoretisch abgeleiteten Formeln — wenigstens die wichtigsten — zu erwähnen, in Anbetracht dessen, daß sie lange Zeit auf dem Gebiete der Molekularrefraktion eine große Rolle gespielt haben. Ueber ihre Ableitung und Bedeutung ist auf die Originalliteratur zu verweisen.

Der erste, häufigst verwandte Ausdruck ist der von Cauchy²⁾; seine Formulierung lautet:

¹⁾ Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante liefert das Quadrat des dispersionsfreien Index. (Dartüber S. 203).

²⁾ Cauchy, *Mémoire sur la dispersion de la lumière*, Prag 1836.

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

oder angenähert und abgekürzt:

$$n = A + \frac{B^1}{\lambda^2},$$

worin n der Brechungsindex, λ die Wellenlänge und die übrigen Zeichen Konstanten bedeuten, die einem jeden Körper eigentümlich sind.

Die Berechnung nach der abgekürzten Form gestaltet sich in folgender Weise:

Unter Verwendung zweier gemessener Indizes (n), welche man im sichtbaren Teil des Spektrums in möglichster Entfernung wählt, sowie deren Wellenlängen (λ) setzt man

$$A = \frac{n_1 \lambda_1^2 - n_2 \lambda_2^2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}$$

und

$$B = (n_1 - A) \lambda_1^2;$$

durch Einsetzen der beiden Größen A und B in den obigen Ausdruck

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}$$

wird der gesuchte Brechungsexponent erhalten.

Eine zweite Dispersionsformel entwickelte Wüllner²⁾ auf Grund einer Theorie von Helmholtz³⁾ über Refraktion und Dispersion in der Form:

$$n^2 - 1 = -P\lambda^2 + Q \frac{\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

Der dritte hier zu nennende Ausdruck geht auf Ketteler⁴⁾ zurück:

$$n^2 = -K\lambda^2 + \alpha^2 + \frac{D\lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

der in vereinfachter Form lautet:

$$n^2 = -K\lambda^2 + \alpha^2 + \frac{M}{\lambda^2} + \frac{N}{\lambda^4}.$$

Von diesen war der Cauchysche Ausdruck der einzige, der zur Zeit zur Verfügung stand, als man begann, die Molekularrefraktion auf den dispersionsfreien Brechungsexponenten zu beziehen. Zudem war er derjenige, der dem Chemiker weitaus die geringsten rechnerischen Schwierigkeiten entgensetzte, zumal in seiner abgekürzten Form. So kommt

¹⁾ Die abgekürzte Form des Ausdruckes ist nur für schwach zerstreue Körper anwendbar.

²⁾ Wied. Ann. 17, 582 [82].

³⁾ Pogg. Ann. 154, 582 [1874].

⁴⁾ Wied. Ann. 7, 658 [1879].

es, daß er auch für die Folgezeit für den praktischen Gebrauch fast ausschließlich in Annahme kam, wobei dieser nach Cauchy ermittelte Brechungsexponent durch den Buchstaben A bezeichnet wurde.

Leistungsfähigkeit der einzelnen Ausdrücke.

Was die Helmholtz-Wüllnersche Formel anlangt, so erhielt Brühl¹⁾ mit ihr bei anomal stark dispergierenden Substanzen bereits im Umfange des sichtbaren Teils des Spektrums wenig befriedigende Resultate. Dagegen leistet die Kettelersche Formel als Interpolationsausdruck recht gute Dienste. So legte z. B. Weegmann²⁾ ihr seine Bestimmungen zugrunde und erhielt gut übereinstimmende Resultate. Daß sie aber auch nicht einer Allgemeinanzwendung fähig ist, zeigte schon Ketteler³⁾ selbst, was nach ihm von Rubens⁴⁾ bestätigt wurde.

Der Cauchysche Ausdruck unterscheidet sich von den beiden anderen Formeln dadurch, daß er von einer bestimmten Annahme ausgeht: es soll der Brechungsexponent eines jeden Mediums mit wachsender Wellenlänge kontinuierlich einem Minimum zustreben, das erreicht ist, wenn die Wellenlänge unendlich groß geworden ist. Daß diese Grundannahme unrichtig ist, zeigte Christiansen⁵⁾ in der Entdeckung der „anormalen“ Dispersion, unter der das Auftreten von Maxima und Minima im Verlaufe der Dispersionskurve verstanden wird (S. 11).

Damit war der Cauchyschen Formel der Boden entzogen; trotzdem wurde noch lange Zeit die Molekularrefraktion auf den nach ihr ermittelten dispersionsfreien Brechungsexponenten bezogen, bis einerseits Brühl⁶⁾ nachwies, daß unter Umständen der Cauchysche Ausdruck sogar als Interpolationsausdruck für das sichtbare Spektrum, also den Teil, aus dem er abgeleitet ist, unbrauchbare Resultate liefert, anderseits Nasinis⁷⁾ Berechnungen konstatierten, daß die Größe des nach Cauchy ermittelten Index ∞ Wellenlänge von den zur Interpolation verwandten Indizes abhängig ist. Die Erkenntnis griff Platz, daß man nach keiner der genannten, noch weniger nach anderen Formeln den dispersionsfreien Brechungsexponenten mit genügender Sicherheit ermitteln könne; man stand demnach von weiteren Versuchen, bei den Refraktionsangaben den Dispersionseinfluß zu eliminieren ab, zumal allmählich die Ueberzeugung Platz griff, daß in ihm kein störendes

¹⁾ Ann. 236, 269 [1886].

²⁾ Z. physik. Chem. 2, 239 [1888].

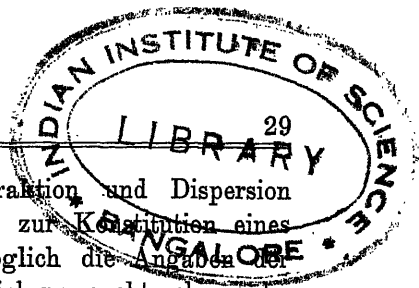
³⁾ Wied. Ann. 30, 299 [1887].

⁴⁾ Wied. Ann. 53, 267 [1894]; 54, 476 [1895].

⁵⁾ Pogg. Ann. 141, 479 [1870].

⁶⁾ Ann. 236, 240 [1886].

⁷⁾ Rend. Linc. (3) 8, 308 [1884].



Moment vorliegt, sondern daß vielmehr Refraktion und Dispersion in enger Beziehung untereinander und ebenso zur Konstitution eines Körpers stehen. Man ergänzte vielmehr womöglich die Angaben der Refraktion durch die der Dispersion, soweit es sich um spektrochemische Angaben handelte ¹⁾.

4. Molekulardispersion.

War es also, wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, nicht gelungen, die Dispersion aus den Refraktionsausdrücken zu eliminieren, so lag der Gedanke nahe, das Zerstreuungsvermögen neben dem Brechungsvermögen zu verwerten. Der erste derartige Versuch geht auf Schrauf²⁾ zurück, dem zu seiner Ausführung allerdings nur ein sehr unzureichendes Material zu Gebote stand. Als Dispersionsmaß, das ebenso wie der Refraktionsausdruck unabhängig von äußeren Bedingungen zu wählen war, schlug er die zweite Konstante der Cauchyschen Interpolationsformel $\frac{B}{d^2}$ vor, wobei er voraussetzte, daß diese Konstante B mit der Dichte direkt proportional sei. Zu irgendeiner Bedeutung gelangte der Ausdruck ³⁾ nicht, da die für wechselnde Temperatur vorausgesetzte Konstanz sich als eine irrige Annahme erwies. Es bedeutete einen erfolgreichen Schritt vorwärts, daß Gladstone⁴⁾ als Dispersionsmaß die Differenz der Refraktionen für die Fraunhoferschen Linien H und A einsetzte, womit er ein möglichst großes Intervall im sichtbaren Teile des Sonnenspektrums wählte. Sein Dispersionsausdruck für die spezifische Dispersion lautet demnach

$$\frac{n_H - 1}{d} - \frac{n_A - 1}{d} = \frac{n_H - n_A}{d},$$

für die Molekulardispersion

$$\frac{n_H - n_A}{d} \cdot M.$$

Demselben Prinzip folgte Brühl⁵⁾, als er unter Verwendung des Lorentz-Lorenzschen Refraktionsausdruckes die Differenz der Strahlen

¹⁾ Neuerdings tritt Eykman, unbeschadet aller Mißstände, welche die Interpolation nach Cauchy bedingt, wieder für diesen dispersionsfreien Index A ein. Vgl. Chem. Weekblad 3, 654 [1906].

²⁾ Schrauf, Pogg. Ann. 116, 193 [1862]; 119, 461, 553 [1863].

³⁾ In einer sehr viel späteren Arbeit, Wied. Ann. 27, 300 [1886], diskutierte Schrauf ähnliche Ausdrücke, welche eine Verbesserung bedeuten sollten.

⁴⁾ Phil. Trans. 153, 217 [1863]; Brit. Assoc. Rep. 1866, Trans. Sect. 10, 37; Phil. Trans. 159, 17 [1869]; Phil. Mag. (5) 11, 59 [1881]; Brit. Assoc. Rep. 1881, Trans. Sect. 591; Journ. chem. soc. 46, 258 [1884]. — Literatur nach Rimbach a. a. O.

⁵⁾ Z. physik. Chem. 7, 140 [1891].

54.6

547.3085

N 12

H_γ und H_α des Wasserstoffspektrums als Dispersionsmaß heranzog, ausgehend davon, daß diese beiden Linien einmal demselben Spektrum angehören, wie der für Refraktionsangaben meist gebrauchte Strahl H_α , und daß ferner — wenigstens für farblose Substanzen — die Bestimmung der zugehörigen Brechungsexponenten auf die einfachste und sicherste Weise durchzuführen ist. Brühls Dispersionsausdruck lautet also für die spezifische Dispersion

$$\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{1}{d},$$

für die Molekulardispersion, die ziemlich einzig in Anwendung ist,

$$\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}.$$

Was die Konstanz der drei Ausdrücke, von denen nur der Brühlsche wirkliche Bedeutung erlangt hat, gegenüber äußeren Bedingungen anbelangt, so prüfte Landolt¹⁾ den Schraufschens Ausdruck nach und zeigte von ihm, daß selbst über ein Temperaturgebiet von 10° keine auch nur angenäherte Konstanz besteht:

Propionsäure.

t°	$\frac{B}{d^2}$	t°	$\frac{B}{d^2}$
18	0,3555	24	0,3602
20	0,3558	26	0,3623
22	0,3587	28	0,3624

Dagegen zeigt bei bleibendem Aggregatzustand der Gladstonesche Ausdruck innerhalb weiter Temperaturgrenzen recht gute Konstanz, und der Brühlsche Ausdruck wird auch bei Aenderung des Aggregatzustandes dieser Forderung ziemlich gerecht. Die folgenden, einer Brühlschen²⁾ Arbeit entnommenen Tabellen geben hiervon ein Bild:

I. Gleicher Aggregatzustand.

Wasser t	$\frac{n_D - n_{Li}}{d}$	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} - \frac{n_{Li}^2 - 1}{n_{Li}^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$
0°	0,0022	0,012
10°	23	12
20°	22	13
90°	21	12
100°	22	12

¹⁾ Pogg. Ann. 123, 597 [1864].

²⁾ Z. physik. Chem. 7, 140 [1891].

II. Wechselnder Aggregatzustand.

	$\frac{n_D - n_{Li}}{d}$		$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2}$	$\frac{n_{Li}^2 - 1}{n_{Li}^2 + 2}$	Flüssig- keit bei t°	Beobachter
	Flüssig- keit	Dampf	Flüssig- keit	Dampf		
Aethylalkohol	0,0028	0,0023	0,0015	0,0015	10°	Lorenz
Aethyläther .	0,0022	0,0018	0,0016	0,0014	10°	Lorenz
Methyljodid .	0,0029	0,0018	0,0014	0,0012	20°	Prytz u. Haagen
Schwefelkohlen- stoff . . .	0,0088	0,0060	0,0039	0,0040	10°	Prytz
Benzol . . .	0,0065	0,0039	0,0032	0,0026	21,3°	Lorenz

Die Vorzüge der n^2 -Formel gegenüber dem Gladstoneschen Ausdruck prägen sich nach diesen Zahlen für die Dispersion noch deutlicher wie für die Refraktion aus.

Fehlergrenze. Für Dispersionsangaben ($H_v - H_a$) stellte Brühl¹⁾ als Fehlergrenze für die Molekulardispersion eines Körpers mit mittlerem Molekulargewicht (110—120) 0,03—0,04 Einheiten auf.

Ein vierter Dispersionsausdruck, der im Unterschied zu den vorhergehenden ohne das spezifische Gewicht arbeitet und anhangsweise erwähnt sein soll, wurde von Ketteler²⁾ in der Form $\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - 1} = \text{Const.}$ oder abgekürzter $\frac{n_1^2 - 1}{n_2^2 - 1} = \text{Const.}$ aufgestellt. Nach Versuchen von Nasini³⁾ ist die Konstanz des Ausdruckes für wechselnde Temperatur eine recht weitgehende, wie die folgenden Zahlen zeigen:

	t°	$\frac{n_D^2 - 1}{n_a^2 - 1}$
Dimethylnaphthalin . .	16,4	1,06055
	27,7	1,06084
	77,7	1,05994
Monobromnaphthalin .	16,5	1,06312
	28	1,06312
	77,6	1,06262
Anethol	14,9	1,05640
	21,6	1,05689
	34,4	1,05571
	77,3	1,05551

¹⁾ Ber. chem. Ges. 25, 1955 [1892].

²⁾ Ketteler, Theor. Optik, S. 103 u. 461 [1885].

³⁾ Rend. Linc. (4) 6, II, 324 [1890].

Eine Anwendung für spektrochemische Zwecke hat die Molekular-dispersion verhältnismäßig spät gefunden; erst dann, als sich auf dem Gebiete der Molekularrefraktion eine ganze Reihe von Ergebnissen durch-gesetzt hatte.

5. Refraktion und Zusammensetzung der Körper.

Die ersten Versuche, einen Zusammenhang zwischen Refraktion und Zusammensetzung eines Körpers festzustellen, sind Biot und Arago¹⁾ sowie Dulong²⁾ zuzuschreiben; ihnen gelang es jedoch nicht, den gesuchten Zusammenhang zwischen den optischen Daten zusammengesetzter Gase und denen ihrer Bestandteile aufzufinden. Derartige Untersuchungen an homo-genen Flüssigkeiten nahm sehr viel später Berthelot³⁾ auf, indem er den Aus-druck $\frac{n^2 - 1}{d} \cdot M$, sein „pouvoir réfringent spécifique“, auf einige wenige Glieder homologer Reihen (Alkohole, Säuren und Ester der ali-phatischen Reihe) anlässlich eines allgemeinen Studiums derartiger Reihen auf ihre physikalische Eigenschaften hin anwandte. Sein Resultat war von weittragender Bedeutung: er fand, daß in homologen Reihen dem An-steigen um eine CH₂-Gruppe ein recht konstanter Wert entspricht:

		Differenz für CH ₂
$\frac{n^2 - 1}{d} \cdot M$	Aethylalkohol ⁴⁾ – Methylalkohol = 49,6 31,1	18,5
$\frac{n^2 - 1}{d} \cdot M$	Amylalkohol – Methylalkohol = 72,8 = 103,9 31,1	4 × 18,2
$\frac{n^2 - 1}{d} \cdot M$	Aethylacetat – Aethylformiat = 88,0 69,4	18,5
$\frac{n^2 - 1}{d} \cdot M$	Aethylvalerat – Aethylformiat = 70 = 139,4 69,4	4 × 17,5
$\frac{n^2 - 1}{d} \cdot M$	Aethylnonylat – Aethylformiat = 143,7 = 213,1 69,4	8 × 18,0
$\frac{n^2 - 1}{d} \cdot M$	Valeriansäure – Essigsäure = 52,9 = 103,2 50,3	3 × 17,6

¹⁾ Ann. chim. phys. 1, 1 [1816].

²⁾ Ann. chim. phys. 31, 154 [1826].

³⁾ Ann. chim. phys. (3) 48, 342 [1856].

⁴⁾ Nach Bestimmungen von Cahours u. Becquerel, C. R. 11, 867 [1840]; Deville, C. R. 11, 865 [1840]; Ann. chim. phys. (3) 5, 129 [1842]; Jahresber. 1854, 526.

Die Berthelotschen Zahlen geben als Mittelwert für den Zuwachs des Moleküls um eine CH_2 -Gruppe mit recht guter Konstanz die Zahl 18,0 (weißes Licht) an. Dieses Ergebnis bedeutet den ersten Nachweis des additiven Charakters der Molekularrefraktion, an welchen dann Schrauf, Gladstone und Dale, sowie Landolt anknüpften.

In seinen ausgedehnten Untersuchungen über das Brechungsvermögen von homogenen Körpern und Gemischen gebraucht Schrauf¹⁾ die Molekularrefraktion für den nach Cauchy ermittelten dispersionsfreien Index

(A) im Ausdruck $\frac{A^2 - 1}{d} \cdot M$, das er als „Refraktionsäquivalent“

bezeichnet. Auch er betont den additiven Charakter von homologen Reihen und bezeichnet das Brechungsvermögen isomerer und polymerer Körper als identisch; das Brechungsvermögen leitet sich nach ihm nur von der „synthetischen“, nicht aber von der „chemisch-theoretischen“ Formel ab. Bei den isomeren Körpern $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ findet er z. B. die folgenden Werte für die spezifische Refraktion²⁾:

	$\frac{A^2 - 1}{d}$
Propionsäure	0,001160
Essigsaures Methyl. . . .	0,001154
Ameisensaures Aethyl. . .	0,001157

Ferner prüfte Schrauf die Gültigkeit seines Ausdruckes für verschiedene Temperaturen und fand ihn in dieser Beziehung seiner Ansicht nach genügend bestätigt. Auch insoweit ist er für spätere Arbeiten der direkte Vorläufer, als er dazu übergeht, Atomkonstanten für eine große Reihe von Elementen zu ermitteln, deren Summation zum Brechungsvermögen des Moleküls führen sollte³⁾.

Ausgedehnte Untersuchungen an einem großen Material, das sich zum großen Teil aus aromatischen Körpern (Kohlenwasserstoffe, Amine und Nitrokörper) zusammensetzte, führten Gladstone und Dale⁴⁾ auf

Grund ihres Ausdruckes $\frac{n_A - 1}{d} \cdot M$ (A = Sonnenlinie) durch. Sie unter-

suchten unter anderem die optischen Unterschiede, welche die Substitution von Wasserstoff durch Alkyle, Halogene usw. bewirkt; während ihnen Isomere der Fettreihe übereinstimmende Refraktionsdaten

¹⁾ Pogg. Ann. 116, 193 [1862] u. 119, 461 u. 553 [1863].

²⁾ Die Dichte ist bei diesen Berechnungen auf die Luft bezogen.

³⁾ Die Atomkonstanten sind an den freien Elementen im gasförmigen oder festen Zustand ermittelt, und zwar auch gleichzeitig für den von Schrauf gebrauchten Dispersionsausdruck $\frac{B}{d^2}$ (S. 29).

⁴⁾ Phil. Trans. 153, 317 [1863].

ergaben, war dies für aromatische Isomere nicht der Fall. Im allgemeinen bestätigten sie die früheren Wahrnehmungen, daß sich das Refraktionsvermögen eines Moleküls additiv aus den in ihm enthaltenen Elementen zusammensetzt; jedoch erleidet das von der Temperatur unabhängige Refraktionsvermögen der Verbindung eine Beeinflussung je nach der Art des Molekülbaus.

Das Studium des Refraktionsvermögens der Körper in Zusammenhang mit ihrer Zusammensetzung erfuhr erst durch die Landoltischen Untersuchungen eine weitgehende Aufklärung. Landolt legte gegenüber Gladstone und Dale das größte Gewicht auf die Reinheit seiner Verbindungen und wählte sein Material fast ausschließlich aus der aliphatischen Reihe, um Komplikationen auszuschalten, wie solche den englischen Forschern bei den aromatischen Verbindungen in großer Zahl entgegengetreten waren. Ferner beschränkte er sich auf Körper, die nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut waren; seinen Berechnungen legte er, wie Gladstone und Dale, die $\frac{n-1}{d}$ -Formel zugrunde, seinen Beobachtungen die ermittelten Indizes für die Linien H_α , H_β und H_γ des Wasserstoffspektrums; aus diesen Indizes berechnete er zu deren Ergänzung den dispersionsfreien Brechungsexponenten nach der Cauchyschen Formel¹⁾.

Die meiste Aussicht für die Ermittlung des gesuchten Zusammenhanges boten einmal isomere Körper, zum anderen homologe Reihen; während zur Untersuchung der ersteren die spezifische Refraktion allein Aufschluß geben konnte, waren die homologen Reihen vermittels der spezifischen wie molekularen Refraktion in Einklang mit den Gladstone-Daleschen und Berthelotschen Ergebnissen zu untersuchen. Die Landoltischen Beobachtungen sind für die Spektrochemie von so weittragender Bedeutung geworden, daß auf ihre Einzelheiten etwas näher einzugehen ist.

In erster Linie bestätigte Landolt die Konstanz der Gladstone-Daleschen Formel für die allerdings geringen, von ihm verwandten Temperaturintervalle an einer Reihe von Beispielen, an denen die auf den dispersionsfreien Index (A) umgerechneten spezifischen Refraktionen den Daten der Newtonschen Formulierung gegenübergestellt werden, z. B.:

¹⁾ Beobachtungsmaterial von Landolt, Pogg. Ann. 117, 358 [1862] u. 122, 545 [1864]; Berechnungen Pogg. Ann. 128, 595 [1864], es finden sich in den Zusammenstellungen auch die nach Schrauf berechneten Dispersionsausdrücke $\frac{B}{d^2}$ (zweites Glied des Cauchyschen Ausdruckes, geteilt durch die Dichte).

Propionsäure.

	$\frac{n_a - 1}{d}$	$\frac{A - 1}{d}$	$\frac{A^2 - 1}{d}$
18°	0,8866	0,3784	0,8994
22°	0,8866	0,3784	0,8989
24°	0,8867	0,3783	0,8984
28°	0,8868	0,3785	0,8981

Isomere Körper. Anschließend wird sodann der Nachweis geführt, daß isomere Körper trotz sehr verschiedener Brechungsexponenten und Dichten gleiches Refraktionsvermögen aufweisen, z. B.:

A) Metamerie.

		$d_{20}^1)$	n_a^{20}	$\frac{n_a - 1}{d}$	$\frac{n_a - 1}{d} \cdot M$
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,9252	1,4116	0,4449	51,61
Valeriansaures Methyl . .		0,8809	1,3927	0,4458	51,71
Buttersaures Aethyl . . .		0,8906	1,3940	0,4424	51,32
Ameisensaures Amyl . . .		0,8816	1,3959	0,4491	52,09

B) Polymerie.

Aceton	C_3H_8O	0,7931	1,3572	0,4503	26,12
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,9252	1,4116	0,4449	51,61

Die Frage, ob gleiche prozentische Zusammensetzung auch gleiches Refraktionsvermögen bedingt, prüft Landolt ferner durch den Vergleich der Daten, welche die Mischungen gleicher Aequivalente von Verbindungen geben, deren prozentische Zusammensetzung mit einer damit zu vergleichenden chemischen Verbindung übereinstimmt. Zeigt eine solche Mischung gleiches Refraktionsvermögen, so ist offenbar nur das Mischungsverhältnis der Elemente, nicht aber die verschiedene Lagerung der Atome von Belang. Eine Reihe von Vergleichen bestätigt diese Annahme, z. B.:

	d_{20}	n_a^{20}	$\frac{n_a - 1}{d}$	$\frac{n_a - 1}{d} \cdot M$
1 Aeq-Essigsäure $C_2H_4O_2$	1,0514	1,3699	—	—
1 Aeq-Buttersäure $C_4H_8O_2$	0,9610	1,3955	—	—
Mischung	0,9930	1,3851	0,3878	28,69
Propionsäure $C_3H_6O_2$	0,9963	1,3846	0,3860	28,57

¹⁾ Die Dichteangaben in diesen früheren Arbeiten von Landolt beziehen sich auf Wasser von derselben Temperatur (d_4^t).

	d_{20}	n_D^{20}	$\frac{n_D - 1}{d}$	$\frac{n_D - 1}{d} \cdot M$
1 Aeq.-Aethylalkohol C_2H_6O	1,8011	1,8605	—	—
2 Aeq.-Amylalkohol $C_5H_{12}O$	0,8135	1,4057	—	—
Mischung	0,8104	1,3961	0,4887	36,17
Butylalkohol $C_4H_{10}O$	0,8074	1,3940	0,4879	36,11

Homologe Reihen. Das Studium der homologen Reihen ergab für die spezifische und molekulare Refraktion die folgenden Resultate:

1. Das spezifische Brechungsvermögen vergrößert sich stets mit dem Steigen der Reihe. Jedoch ergibt sich kein konstanter Zuwachs für die Gruppe CH_2 , sondern es wird dieser um so kleiner, je mehr das Ansteigen in der homologen Reihe erfolgt.

2. Dagegen nimmt der Ausdruck für die Molekularrefraktion $\left(\frac{n_D - 1}{d} \cdot M\right)$ in allen Fällen für diese Zusammensetzungsdivergenz um eine ziemlich konstante Größe zu, deren mittlere Höhe 7,60 beträgt, z. B.:

Alkohole $C_nH_{2n+2}O$.

		$\frac{n_D - 1}{d}$	Differenz für CH_2	$\frac{n_D - 1}{d} \cdot M$	Differenz für CH_2
Methylalkohol .	CH_3O	0,4117		13,17	
Aethylalkohol .	C_2H_6O	0,4501	0,0384	20,70	7,53
Propylalkohol .	C_3H_8O	0,4717	0,0216	28,30	7,60
Butylalkohol .	$C_4H_{10}O$	0,4879	0,0162	36,11	7,81
Amylalkohol .	$C_5H_{12}O$	0,4987	0,0108	43,89	7,78

3. Eine ähnliche Berechnung für andere Differenzglieder läßt sich durchführen, wenn man Verbindungen kombiniert, welche sich durch andere Gruppen oder Elemente voneinander unterscheiden; in der gleichen Weise werden auch hier ziemlich konstante Zahlen beobachtet, z. B.:

Zusammensetzungsdivergenz H_2 .

		$\frac{n_D - 1}{d} \cdot M$	Differenz für H_2
Acetaldehyd . .	C_2H_4O	18,58	
Aethylalkohol .	C_2H_6O	20,70	2,12
Aceton	C_3H_6O	26,12	
Propylalkohol .	C_3H_8O	28,30	2,18
Essigsäure . . .	$C_2H_4O_2$	21,11	
Aethylenglykol .	$C_2H_6O_2$	23,77	2,66
Milchsäure . . .	$C_3H_6O_3$	31,81	
Glyzerin	$C_3H_8O_3$	34,32	2,51

6. Atomäquivalente für Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und die Halogene nebst den Inkrementen für mehrfache Kohlenstoffbindungen.

Landolt kommt auf Grund solcher Berechnungen zu dem Schlusse, daß für das Hinzutreten eines jeden Elementes stets eine bestimmte Vergrößerung der Molekularrefraktion erfolgt¹⁾.

Es entspricht also einem jeden Element ein gewisser optischer Wert, und die Summe der optischen Werte der Bestandteile muß die Molekularrefraktion eines Moleküls ausdrücken. Diese Atomäquivalente der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff werden nun durch die Kombination geeigneter Verbindungen ermittelt, indem der für die Gruppe CH_2 ermittelte Grundwert für die weiteren Berechnungen als Ausgangspunkt dient:

Sauerstoff: Von den Molekularrefraktionen der Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ werden die aus den homologen Reihen ermittelten Werte für $(\text{CH}_2)_n$ abgezogen; das halbierte Restglied stellt das optische Aequivalent des Sauerstoffs dar.

Wasserstoff: Von den Daten der Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ werden die Werte für $(\text{CH}_2)_n + \text{O}$ subtrahiert.

Kohlenstoff: Die Differenz des Grundwertes CH_2 weniger dem ermittelten Wert für H_2 liefert das Atomäquivalent für Kohlenstoff²⁾.

Es ergeben sich die Atomäquivalente

Atomrefraktionen nach Landolt. (Erste Berechnung, 1864.)

$$\text{C} = 5,00 \quad \text{H} = 1,30 \quad \text{O} = 3,00.$$

Eine Ergänzung dieser Atomäquivalente wurde auf Veranlassung von Landolt für eine größere Anzahl von Elementen wie Cl, Br, J, S, P usw. durch Haagen³⁾ durchgeführt.

Mit Hilfe der obigen Konstanten soll man nach Landolt die Molekularrefraktion aller kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindungen nach der Formel

$$\text{MR} = x \times 5,00 + y \times 1,30 + z \times 3,00$$

berechnen können, wofür die nächste Zusammenstellung einige Beispiele enthält.

¹⁾ Freilich ist sie, setzt Landolt hinzu, etwas beeinflusst von der Konstitution der Substanzen. Ein derartiger Einfluß soll jedoch nur bei sehr intensiv das Licht zerstreuen Substanzen beachtenswert sein.

²⁾ Diese Atomäquivalente stimmen zum Teil nicht mit den Zahlen überein, wie sie durch Ermittlung von Zusammensetzungsdifferenzen (vgl. die vorhergehende Seite) erhalten wurden. Darin sieht Landolt konstitutive Einflüsse, die er jedoch nicht weiter verfolgt.

³⁾ Pogg. Ann. 181, 117 [1867]. Ermittelt als Restglieder.

Verwendung der Atomkonstanten zu analytischen Zwecken. Die Betonung der weitgehendsten Additivität der Molekularrefraktion würde diese demnach als eine Methode erscheinen lassen, die geeignet wäre, analytischen Zwecken zu dienen. Tatsächlich zeigte auch Landolt, wie sie in dieser Richtung verwertbar ist¹⁾:

1. Berechnung des Brechungsexponenten einer Substanz aus den bekannten Daten für Dichte, Molekulargewicht und Molekularrefraktion.

Aus der Formel $M-R = \frac{n-1}{d} \cdot M$ folgt:

$$n = 1 + \frac{M-R}{M} \cdot d.$$

In der Zusammenstellung finden sich die nach dieser Formel berechneten Werte für den Brechungsexponenten neben den beobachteten Daten für eine Reihe von Beispielen; des weiteren ist die beobachtete Molekularrefraktion mit den auf Grund der Atomäquivalente bestimmten Größen zusammengestellt:

	Formel	d	$\frac{n-1}{d} \cdot M$		n _a	
			berechnet	beobachtet	berechnet	beobachtet
Methylalkohol . . .	CH ₃ O	0,7964	13,20	13,17	1,328	1,328
Butylalkohol . . .	C ₄ H ₁₀ O	0,8074	36,00	36,11	1,393	1,394
Essigsäure . . .	C ₂ H ₄ O ₂	1,0514	21,20	21,11	1,371	1,370
Capronsäure . . .	C ₆ H ₁₂ O ₂	0,9252	51,60	51,61	1,4212	1,4212
Essigsaures Aethyl .	C ₄ H ₈ O ₂	0,9021	36,40	36,17	1,373	1,371
Valeriansaures Aethyl	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	0,8581	82,00	82,14	1,409	1,410
Aceton	C ₃ H ₆ O	0,7931	25,80	26,12	1,353	1,357

2. Im Anschluß hieran zeigt Landolt, daß diese Berechnung des Brechungsexponenten unter Benützung einer Formel auch für ein Gemisch durchführbar ist, von dem nur das Molekulargewicht und die Dichte außer den sämtlichen Daten der Bestandteile bekannt ist, z. B.:

	MG	d	n _a	n _a
			beobachtet	berechnet
Aethylalkohol	92	0,8011	1,3605	—
Amylalkohol	88	0,8135	1,4057	—
Mischung	180	0,8065	1,3822	1,3821

¹⁾ Pogg. Ann. 123, 626 [1864] und Ann., 4 Suppl., S. 1 [1865/66]. Ueber neuere derartige Arbeiten vgl. Sundwick, Pharm. C.-H. 39, 681 [1898]; 40, 573 [1899] und 40, 783 [1908]; ferner Beythien u. Hennicke, Pharm. C.-H. 48, 1005 [1907].

Auf Grund dieser experimentellen Bestätigung der Additivität arbeitete Landolt ein Verfahren aus, nach dem sich bei bekannten optischen Daten der Bestandteile und der Mischung der Prozentgehalt der Komponenten durch eine einfache Berechnung ermitteln läßt.

Es wurden z. B. folgende Daten beobachtet:

	d	n	$\frac{n-1}{d}$
Amylalkohol	0,8135	1,4057	0,4987
Aethylalkohol	0,8011	1,3606	0,4501
Mischung	0,8065	1,3822	0,4738

Nach der Formel¹⁾

$$p = \frac{100 \left(\frac{N-1}{d} - \frac{n_1-1}{d_1} \right)}{\frac{n-1}{d} - \frac{n_1-1}{d_1}}$$

ergibt sich für Amylalkohol der Prozentgehalt

$$p = \frac{47,38 - 45,01}{0,4987 - 0,4501} = 48,8,$$

während tatsächlich 48,9% vorhanden waren.

3. Des weiteren hatte Landolt nachgewiesen, daß nicht nur bei Gemengen, sondern auch für chemische Verbindungen das spezifische Brechungsvermögen aus dem der Bestandteile sich additiv zusammensetzt. Mit Hilfe eines ziemlich komplizierten rechnerischen Verfahrens, auf das näher hier einzugehen zu weit führen würde, gelingt es ihm, den Prozentgehalt der Bestandteile einer chemischen Verbindung durch eine optische Analyse zu ermitteln, z. B.:

Amylalkohol $C_5H_{12}O$.

	berechnet	optische Analyse	Verbren- nungsanalyse
C	68,2%	68,0%	68,1%
H	13,6 „	13,3 „	13,7 „

Daß der derart betonten Additivität jedoch unter Umständen unbekannte Einflüsse hindernd entgegenstehen, entging Landolt keineswegs; so stimmten die wenigen von ihm untersuchten aromatischen Körper durchaus nicht in bezug auf die Molekularrefraktion mit den berechnenden Werten überein, z. B.:

¹⁾ Vgl. Ann. 4. Suppl., S. 3 [1864].

	$\frac{n_a - 1}{d} \cdot M$	Differenz
Benzaldehyd beobachtet	54,56	+ 8,8
Berechnet für C_7H_6O	45,8	
Benzoesäuremethylester beobachtet	63,94	+ 7,5
Berechnet für $C_8H_8O_2$	56,4	

Dieselben Unstimmigkeiten ließen die zahlreichen von Gladstone und Dale untersuchten aromatischen Körper erkennen, ohne daß man zunächst hierfür eine Erklärung gefunden hätte.

Eine solche gab erst 16 Jahre später Brühl¹⁾, als er, ausgehend von den aromatischen Körpern, diese und olefinische Verbindungen mit gesättigten Systemen verglich. An einem ziemlich stattlichen Material, das hier nur zum Teil wiedergegeben ist, konnte er zeigen, daß die Ueberschüsse solcher Körper über die berechnete Summe der Aequivalente abhängig sei von der Anzahl der vorhandenen Doppelbindungen und daß jeder Doppelbindung ein recht konstanter Ueberschuß entspricht.

Körper mit einer doppelten Bindung.

		$\frac{n_a - 1}{d} \cdot M$	berechnet	Differenz
Allylalkohol	C_3H_6O	27,1	25,2	+ 1,9
Allyläthyläther	$C_5H_{10}O$	42,2	40,1	+ 2,1
Methacrylsäure	$C_5H_8O_2$	35,1	33,0	+ 2,1
Amylen	C_5H_{10}	39,3	37,2	+ 2,1
Mittel nach Brühl				+ 2,1

Körper mit zwei doppelten Bindungen.

Valerylen	C_5H_8	38,7	34,6	+ 4,1
Diallyl	C_6H_{10}	45,0	42,1	+ 3,9
Mittel				+ 4,0

Aromatische Körper



Benzol	C_6H_6	42,2	36,9	+ 5,3
Toluol	C_7H_8	50,1	44,3	+ 5,8
Benzylalkohol	C_7H_8O	53,2	47,2	+ 6,0
Phenylpropylalkohol	$C_8H_{12}O$	63,8	62,1	+ 6,7 ²⁾
Mittel nach Brühl				+ 6,0
Inkrement der Aethylenbindung (Hauptmittel)				+ 2,0

¹⁾ Ann. 200, 139 [1880].

²⁾ Die Ueberschüsse über die berechneten Werte schwanken für manche Körper sehr stark; als störender Grund hierfür wurde das starke Zerstreuungsvermögen angegeben, das diesen Körpern eigentümlich ist.

Daß hiernach auch der Acetylenbindung optische Wirksamkeit zuzusprechen ist, war zu erwarten; das kleine von Brühl¹⁾ untersuchte Material bestätigte dies auch, lieferte aber gegenüber dem „Inkrement“ von 2,0 Einheiten für die doppelte Kohlenstoffbindung unerwarteterweise im Mittel nur ein solches von 1,8 Einheiten:

		Beobachtet	Berechnet	Differenz
Propargylalkohol	C_3H_4O	24,0	22,6	+ 1,4
Propargyläthyläther . . .	C_5H_8O	39,5	37,5	+ 2,0
Propargylacetat	$C_5H_6O_2$	39,7	37,8	+ 2,1
Mittel				+ 1,8

Die Entdeckung des optischen Einflusses der Bindungsart, die wir Brühl verdanken, bedeutet eine Tatsache von weittragender Bedeutung; denn nun mußte die Molekularrefraktion eine vorzüglich geeignete Methode sein, um zwischen Körpern verschiedenen Sättigungsgrades zu unterscheiden.

In logischem Zusammenhang mit diesen ermittelten Bindungseinflüssen von Kohlenstoff gegen Kohlenstoff prüfte Brühl anschließend die Bindungseinflüsse von an Kohlenstoff geknüpftem Sauerstoff²⁾, bei dem schon Gladstone³⁾ verschiedene Atomrefraktionen an verschiedenen Oxyden nachgewiesen haben wollte. Brühl konnte zeigen, daß dem einfach gebundenen Sauerstoff (O') ganz andere Äquivalente zukommen wie dem doppelt gebundenen (O''). Der Wert des einfach gebundenen Sauerstoffs war durch die Kombination verschiedener Körpergruppen zu erhalten, so aus der Differenz: 1. der Säuren einerseits und andererseits entsprechender Aldehyde und Ketone ($C_nH_{2n}O''O' - C_nH_{2n}O'$); 2. entsprechender Glykole und Alkohole ($C_nH_{2n+2}O'_2 - C_nH_{2n+2}O'$); 3. entsprechender Oxyssäuren und Säuren ($C_nH_{2n}O''O_2 - C_nH_{2n}O''O'$); 4. der Äther ($C_nH_{2n}O'$) und der Gruppe $(CH_2)_n$; 5. der Ester $C_nH_{2n}O''O$ und dem Wert $(CH_2)_n + O''$. Den doppelt gebundenen Sauerstoff ergab die Subtraktion der Gruppe $(CH_2)_n$ von den Aldehyden und Ketonen $C_nH_{2n}O''$, und auch die Kombination von den chlorierten Aldehyden (z. B. Chloral) mit Chloriden wurde von Brühl hierzu verwandt (vgl. hierzu die folgende Zusammenstellung).

Da bei der Landolt'schen Aufstellung der Atomäquivalente der Wert für Sauerstoff zur Ableitung des Kohlenstoff- und Wasserstoffwertes als Zwischenglied gedient hatte, mithin der neu aufgefundene

¹⁾ Ann. 200, 139 [1880].

²⁾ Ann. 208, 1 [1880].

³⁾ Proc. 18, 49 [1870].

Doppelt gebundener Sauerstoff O''.

		$\frac{na-1}{d} \cdot M$	Differenz
Acetaldehyd	C_2H_4O	18,61	3,41
minus	$(CH_2)_2$	15,20	
Aceton	C_3H_6O	26,16	3,36
minus	$(CH_2)_3$	22,80	
Valeral	$C_5H_{10}O$	41,60	3,60
minus	$(CH_2)_5$	38,00	
Mittel nach Brühl			3,4

Einfach gebundener Sauerstoff O'.

		$\frac{na-1}{d} \cdot M$	Differenz
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	21,11	2,53
Acetaldehyd	C_2H_4O	18,58	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	28,57	2,45
Aceton	C_3H_6O	26,12	
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	31,81	3,24
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	38,57	
Aethylformiat	$C_4H_8O_2$	29,23	3,03
minus	$(CH_2)_3 + O''$	26,20	
Amylvaleral	$C_{10}H_{20}O_2$	82,26	2,86
minus	$(CH_2)_{10} + O''$	79,40	
Mittel nach Brühl			2,80

Unterschied zwischen einfach und doppelt gebundenem Sauerstoff auch für diese Aequivalente eine Revision erforderte, führte Brühl im Anschluß an die Entdeckung der optischen Wirksamkeit der Bindungsverhältnisse eine Neuberechnung der Aequivalente für den Strahl H_α durch, denen sich die Konstanten für den nach Cauchy ermittelten dispersionsfreien Index A anschlossen. Die Reihe der Elemente ist insoweit bereichert, als auch bei dieser Berechnung die Halogene und ein Wert für einfach gebundenen Stickstoff berücksichtigt sind; für Chlor, Brom und Jod hatte inzwischen Haagen¹⁾, wie bereits erwähnt, unter Benützung der Landoltschen Konstanten die Werte

	Cl	Br	J
H_α	9,79	15,34	24,87
A	9,53	14,75	23,55

ermittelt.

¹⁾ Pogg. Ann. 131, 117 [1867].

Die im folgenden reproduzierten (ersten) Brühlschen Atomrefraktionen¹⁾ geben nicht, wie spätere Aufstellungen, besondere Inkremente für Aethylen- und Acetylenbindungen an, sondern führen einfach-, doppelt- usw. gebundenen Kohlenstoff auf:

Atomrefraktionen nach Brühl
(zweite Berechnung, 1880).

	n_a	A		n_a	A
C'	5,00	4,86	H	1,80	1,29
C''	6,15	5,86	Cl	9,80	9,53
C'''	5,95	5,76	Br	15,80	14,75
O'	2,80	2,71	J	24,90	23,55
O''	3,40	3,29	N'	5,80	5,35

Waren diese Berechnungen ebenso wie die früheren von Landolt auf Grund des Gladstone-Daleschen Ausdrucks durchgeführt, so fand um diese Zeit die neue theoretisch abgeleitete n^2 -Formel schnell Anhänger. Der Aufgabe, die Aequivalente auch auf deren Grundlage neu zu bearbeiten, unterzog sich Landolt²⁾, indem er zugleich die Konstanz der beiden Formeln gegenüber den verschiedensten Bedingungen prüfte (S. 190). Die Ableitung wird an 93 organischen Flüssigkeiten (Bestimmungen von Landolt und Brühl) je für den roten Wasserstoffstrahl (H_a) und den dispersionsfreien Brechungsexponenten A (nach Cauchy) fast vollständig nach dem früheren Brühlschen Schema durchgeführt³⁾, und ergab die folgende Zusammenstellung, in der diesmal die Aethylenbindung in Form eines für sie einzusetzenden Inkrementes berücksichtigt war:

Atomrefraktionen nach Landolt
(dritte Berechnung, 1882).

		$\frac{n-1}{d}$		$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	
		n_a	A	n_a	A
Einfach gebundener Kohlenstoff	C	5,0	4,86	2,48	2,43
Wasserstoff	H	1,3	1,29	1,04	1,02
Einfach gebundener Sauerstoff	O'	2,8	2,71	1,58	1,56
Doppelt gebundener Sauerstoff	O''	3,4	3,29	2,34	2,29
Chlor	Cl	9,8	9,53	6,02	5,89
Erhöhung für je eine doppelte Kohlenstoffbindung	\equiv	2,4	2,0	1,78	1,59

¹⁾ Diese Berechnungen stellt Brühl an eigenem wie Landoltschem Material an. Doch erhält er bei letzteren etwas andere Molekularrefraktionen, da er die Landoltschen Dichten d_t^t auf d_4^t (bezogen auf Wasser von 4°) umrechnet.

²⁾ Ann. 213, 75 [1882].

³⁾ Für den einwertigen Sauerstoff wird u. a. auch die Differenz der Säuren $C_nH_{2n}O''O'$ und des Wertes $C_nH_{2n} + O''$ benutzt.

Die nächste Aenderung, welche auf dem Gebiete der Atomrefraktionen erfolgte, war durch die neuen, sehr viel einfacheren Refraktometer bedingt (z. B. Pulfrichs Refraktometer [kleine Konstruktion]), die mit monochromatischem Licht arbeiteten. Um die Umrechnung des Index der ermittelten Lichtart (D-Linie) auf die Wasserstofflinie H_α vermeiden zu können, veranlaßte Wallach die Ausdehnung der Atomäquivalente auf den Strahl D (Natriumlicht, Mittel der beiden Linien). Die Conrady'schen¹⁾ Berechnungen, welche sich mit dieser Aufgabe befassen, ziehen nur die Lorentz-Lorenzsche Formel in Betracht; sie verbessern vor allem die Berechnungsweise des Grundwertes CH_4 , indem sie die wahren Mittelwerte durch Verwendung der Methode der kleinsten Quadrate suchen²⁾. Durch die mühevollen Rechenarbeit sah sich Conrady jedoch gezwungen, sein Material, für das er die genauen Molekulargewichte ($H = 1,00$, $C = 11,97$, $O = 15,96$) anwendet³⁾, gegenüber Brühl und Landolt erheblich einzuschränken; ein weiterer Nachteil haftet diesem dadurch an, daß bei einem großen Teil seiner Körper die Brechungsexponenten für den Strahl D nicht direkt ermittelt, sondern nach Cauchy interpoliert waren.

Im Verlaufe dieser Berechnungen machte Conrady die Entdeckung, daß in den Werten des Sauerstoffs noch eine weitere Differenzierung zu bemerken ist, indem sich für den Aethersauerstoff ($O-O^O$), berechnet aus den Daten der Aether und Ester, ein um 10 % höherer Wert ermittelt als für den Hydroxylsauerstoff ($O-O^H$), erhalten mit Hilfe der Refraktionszahlen von Alkoholen und Säuren, und demgemäß sind nun dreierlei Sauerstoffwerte abzuleiten. Die Conrady'schen Äquivalente für den Strahl D, berechnet auf Grund der Lorentz-Lorenz'schen Formel unter Bezug auf das genaue Molekulargewicht, lauten:

$C = 2,495$ ⁴⁾	$O^O = 1,679$	$Cl = 5,976$
$H = 1,051$	$O' = 1,517$	$Br = 8,900$
$O'' = 2,281$	$\overline{F} = 1,707$	$J = 14,12$

Die nunmehr nachgewiesene weitergehende Gliederung des Sauerstoffs in seiner optischen Beziehung verlangte nun auch die Revision

¹⁾ Z. phys. Chem. 3, 210 [1889]. Conrady benutzt zu der Ableitung nur bereits in der Literatur vorhandene optische Daten.

²⁾ Landolt und Brühl erzielten das arithmetische Mittel, bei dem nur die äußersten Glieder Einfluß auf das Resultat haben.

³⁾ Die Abweichung gegen die von Landolt und Brühl verwandten abgerundeten Molekulargewichte beträgt $\frac{1}{400}$.

⁴⁾ Conrady führt auch einen besonderen Wert für alleinstehenden Kohlenstoff $C^O = 2,586$ auf; dieser höhere Wert beruht auf der Kombination der assoziierten Anfangsglieder der homologen Reihen mit höheren Gliedern (vgl. S. 73).

der Äquivalente für das Wasserstofflicht, die Brühl durchführte, diesmal wie Conrady nur die n^2 -Formel in Betracht ziehend; diese zweite Brühlsche Berechnung¹⁾ bringt neben den Refraktionsdaten für die Strahlen H_α und H_γ auch die Dispersionsäquivalente für $H_\gamma - H_\alpha$ ²⁾ (vgl. S. 46).

Die Verwertung der homologen Reihen zur Ermittlung des Grundwertes für CH_2 geschieht, indem man ein jedes Glied der Reihe mit sämtlichen anderen kombiniert; aus der so erhaltenen Anzahl $\frac{1}{2}n(n-1)$ der Differenzen wird das Mittel zu ziehen sein. Diese etwas langwierige Berechnungsweise läßt sich abkürzen, indem man die Differenz des letzten und ersten, des vorletzten und zweiten Gliedes usw. nimmt, eine jede solche Differenz mit der Zahl der in ihr enthaltenen Vielfachen des betreffenden Intervalls multipliziert, und zum Schlusse aus der Summe aller dieser Größen durch Division mit der Gesamtzahl der benutzten Intervalle den wahren Mittelwert ableitet.

So stellte dieser Mittelwert für die Gruppe CH_2 bei einer Reihe von Körpergruppen sich folgendermaßen dar:

	Summe der Intervalle	Differenzen	Quotient oder Mittelwert
Alkohole	17	78,48	4,616
Aldehyde	19	181,72	4,542
Ketone	5	23,02	4,601
Säuren	48	219,20	4,566

¹⁾ Z. phys. Chem. 7, 140 (1891).

²⁾ Bereits 1887 waren Dispersionsäquivalente für die Differenz der Strahlen $H - A$ (Fraunhofersche Linien) zusammen mit Refraktionsäquivalenten für den Strahl A von Gladstone (Proc. 42, 401 [1887] nach der $\frac{n-1}{d}$ -Formel berechnet worden. Der in der Tabelle angegebene 2. und 3. Kohlenstoffwert gilt für Körper, wo alle vier Kohlenstoffvalenzen wieder an Kohlenstoff gebunden sind (vgl. S. 96). Die Zusammenstellung enthält auch Phosphor-, Schwefel- und Stickstoffwerte, deren Atomkonstanten im Zusammenhang erst an späterer Stelle erörtert werden können.

	$\frac{n_A - 1}{d}$	$\frac{n_H - n_A}{d}$		$\frac{n_A - 1}{d}$	$\frac{n_H - n_A}{d}$
P	18,3	3,0	O'	2,8	0,10
S''	16,0	2,6	Cl	9,9	0,50
S'	14,0	1,2	Br	15,3	1,22
H	1,3	0,04	J	24,5	3,65
C	5,0	0,26	N	4,1	0,10
C	6,1 (?)	0,51	CH_2	7,6	0,34
C	6,1	0,66	NO_2	11,8	0,82
O''	3,4	0,18			

Das sehr stattliche Material besteht aus den Körpern der früheren Ableitung, wozu zahlreiche neue Substanzen mit Aethylenbindungen hinzukommen, wogegen diesmal sämtliche Benzolderivate zur Berechnung der Kohlenstoffdoppelbindung ausgeschaltet werden. Die Werte sind wieder mit den abgerundeten Atomgewichten berechnet, auf die auch Conrady seine Aequivalente für den Strahl D nachträglich bezog. Die Art, wie die einzelnen Aequivalente durch Gruppierung von Körperklassen abgeleitet werden, ist ganz die der Brühlschen ersten Berechnung mit der einzigen Ausnahme, daß nun Aether und Ester die Konstanten des Aethersauerstoffs zu liefern haben.

Wenn die Conradayschen Aequivalente (abgerundetes Molekulargewicht) sich den Brühlschen Zahlen nicht durchweg einfügen (mit fallender Wellenlänge steigende Zahlen geben), so liegt dies an der Verschiedenheit des Ableitungsmaterials und der abweichenden Methode der Berechnung.

Atomrefraktionen und Dispersionen nach Brühl-Conrady
(vierte Berechnung, 1889—1891).

		H _a	D	H _γ — H _a
Einfach gebundener Kohlenstoff	C	2,365	2,501	0,089
Wasserstoff	H	1,103	1,051	0,086
Hydroxylsauerstoff	O'	1,506	1,521	0,019
Aethersauerstoff	O<	1,655	1,688	0,012
Carbonylsauerstoff	O''	2,323	2,287	0,086
Einfach an C gebundener Stickstoff . .	N'	2,76	—	0,19
Chlor	Cl	6,014	5,998	0,176
Brom	Br	8,868	8,927	0,348
Jod	J	13,808	14,12	0,774
Aethylenbindung	$\overline{\text{=}}$	1,836	1,707	0,28 (?)
Acetylenbindung	\equiv	2,22	—	0,19

Das Inkrement für die Acetylenbindung war von Brühl nur an vier Körpern unter alleiniger Berücksichtigung der Wasserstofflinien bestimmt worden; der Kontrolle dieser Werte und den Daten für die D-Linie gilt eine Arbeit von Moureu¹⁾, welche an der Hand der optischen Daten von 30 Acetylenverbindungen das Inkrement der dreifachen Kohlenstoffbindung prüft²⁾. Von dem umfangreichen Material enthalten nach Moureu nur zwei dieser Körper keine komplizierenden Momente im Molekülbau, was sie allein zur Ableitung des Inkrementes

¹⁾ Ueber Näheres vgl. l. c. S. 163.

²⁾ Ann. chim. phys. (8) 7, 536 [1906].

³⁾ Fünf dieser Körper sind, da in Lösung untersucht, von vornherein auszuschließen (S. 188).

für die Acetylenbindung geeignet erscheinen läßt; ihre Mittelzahlen ergeben:

		H _α	D	H _γ	H _γ - H _α
Inkrement für die Acetylenbindung	≡	2,487	2,319	2,655	0,168

Eine Berechnung der Atomäquivalente für den Strahl D unter Bezug auf die Gladstone-Dalesche Formel führte Zecchini¹⁾ an einem ausgedehnten Material durch, indem er der zweiten Landoltischen Berechnungsweise folgte. Seine Äquivalente, die in der folgenden Zusammenstellung wiedergegeben sind, fügen sich ebenso wie die Conradschen Zahlen nicht durchweg den Atomrefraktionen für H_α der Landoltischen Berechnung ein.

Atomrefraktionen nach Zecchini.

		D			D
Kohlenstoff	C	4,71	Chlor	Cl	10,05
Wasserstoff	H	1,47	Brom	Br	15,34
Alkoholsauerstoff	O'	2,65	Jod	J	25,01
Carbonylsauerstoff	O''	3,83	Aethylenbindung	≡	2,64

Den einstweiligen Abschluß in der Reihe der aufgestellten Atomäquivalente bringen die Werte von Eisenlohr²⁾, deren Aufgabe es war, einmal die erwähnten Uebelstände der ungleichmäßigen Ableitung auszuschalten, aus dem Material inzwischen als unzulässig erkannte Fälle zu entfernen (konjugierte Systeme, vgl. S. 100) und weiter Werte für die Dispersion H_β - H_α zu bringen, da die Bestimmung der bisher allein üblichen Dispersion in vielen Fällen an der Nichtablesbarkeit der G'-Linie scheiterte (Gelblich- bis Gelbfärbung der Substanz). Das Brühlsche Material wurde durch eigene und fremde Bestimmungen auf 145 Körper ergänzt, wobei auf interpolierte Brechungsexponenten fast ausschließlich verzichtet wurde³⁾; den Berechnungen lag das genaue, auf vier Ziffern angegebene Molekulargewicht (H = 1,008) zugrunde. Die Berechnungsweise arbeitete nach der Formel $\frac{1}{2} n (n - 1)$ (vgl. S. 45) und erzielte hiermit in den einzelnen Körpergruppen für den Grundwert CH₂ eine sehr weitgehende Konstanz; z. B.:

¹⁾ Gazz. chim. ital. 22, II, 592 [1892].

²⁾ Z. phys. Chem. 75, 585 [1910].

³⁾ In 9 Fällen war die Benützung von interpolierten Werten nicht zu umgehen.

	H _α	D	H _β - H _α	H _γ - H _α
Kohlenwasserstoffe . .	4,605	4,625	0,073	0,118
Aldehyde und Ketone . .	4,606	4,627	0,069	0,113
Säuren	4,591	4,614	0,071	0,116
Alkohole	4,614	4,634	0,071	0,112
Ester	4,586	4,606	0,070	0,111

Den Wert für den Carbonylsauerstoff lieferten die Aldehyde und Ketone ($C_nH_{2n}O'' - [CH_2]_n$), den Hydroxylsauerstoff die Säuren ($C_nH_{2n}O''O' - [CH_2]_n + O'$), den Aethersauerstoff die Ester ($C_nH_{2n}O''O' - [CH_2]_n + O'$) und die Aether ($C_nH_{2n}O' - [CH_2]_n$), den Wert für den Wasserstoff (H_2) die Paraffine ($C_nH_{2n+2} - [CH_2]_n$) und die Alkohole ($C_nH_{2n+2}O' - [CH_2]_n + O'$), den Kohlenstoff die Differenz von CH_2 und H_2 , während sämtliche übrigen Äquivalente als Restglieder ermittelt wurden. In manchen Angaben weichen die neuen Werte beträchtlich von den älteren ab; sie beseitigen dabei frühere Verstöße gegenüber den natürlichen Bedingungen, indem sie z. B. durchgehend das stetige Ansteigen der Werte von H_α nach H_γ erzielen, dem ungesättigteren Aethersauerstoff gegenüber dem Hydroxylsauerstoff das höhere Dispersionsäquivalent zuteilen usw., vor allem aber das von Brühl nur als Annäherungswert bestimmte Inkrement der Äthylenbindung (0,23[?] vgl. Tabelle S. 46) wirklich festlegen.

Atomäquivalente nach Eisenlohr
(fünfte Berechnung 1910).

		H _α	D	H _β	H _γ	H _β - H _α	H _γ - H _α
Gruppe CH_2 .	CH_2	4,598	4,618	4,668	4,710	0,071	0,118
Kohlenstoff .	O	2,418	2,418	2,488	2,466	0,025	0,056
Wasserstoff .	H	1,092	1,100	1,115	1,122	0,023	0,029
Carbonyl- sauerstoff .	O''	2,189	2,211	2,247	2,267	0,057	0,078
Aether- sauerstoff .	O'	1,689	1,643	1,649	1,662	0,012	0,019
Hydroxyl- sauerstoff .	O'	1,522	1,525	1,531	1,541	0,006	0,015
Chlor . . .	Cl	5,938	5,967	6,048	6,101	0,107	0,168
Brom . . .	Br	8,808	8,865	8,999	9,152	0,211	0,340
Jod . . .	J	13,757	13,900	14,224	14,521	0,482	0,775
Äthylen- bindung .	$\text{—}\text{—}$	1,686	1,783	1,824	1,893	0,138	0,200
Acetylen- bindung .	$\text{—}\text{—}\text{—}$	2,328	2,398	2,506	2,588	0,189	0,171

Für Chlor in Säurechloriden (Cl ; Chlor gebunden an Carbonyl) wird ein besonderer Wert erwähnt, der sich durchgehends höher berechnet als für das Chloratom in Chloriden (Chlor gebunden an Alkyl):

H_a	D	H_β	H_γ	$H_\beta - H_a$	$H_\gamma - H_a$
6,310	6,336	6,430	6,508	0,131	0,203

7. Atomäquivalente für eine Reihe weiterer Elemente.

Die bisher betrachteten Äquivalente gelten im großen und ganzen dem Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, den Halogenen (außer Fluor) und den für mehrfache Bindungen nötigen Inkrementen. Wenn demgegenüber die Äquivalente für andere Elemente wie Stickstoff, Schwefel, Phosphor usw. besonders betrachtet werden sollen, so ist dies schon dadurch gerechtfertigt, daß fast alle diese Elemente sich in optischer Beziehung sehr viel komplizierter verhalten. Gilt im großen und ganzen für die erstgenannte Gruppe ein wenn auch in mehrfacher Richtung durch Sonderfälle (Inkrement für mehrfache Bindungen, Unterschied zwischen Hydroxyl-, Äther- und Carbonylsauerstoff) beschränkter, doch immerhin stark ausgeprägter additiver Charakter, so tritt ein solcher bei der zweiten Gruppe sehr vielmehr zurück. So wird ein späterer Teil, der sich mit der Betonung der konstitutiven Eigenschaften der Molekularrefraktion und -dispersion beschäftigen wird, auf diese Gruppe von Atomrefraktionen immer mehr und mehr zurückgreifen, um die hier als nackte Daten gegebenen Werte zu erläutern. Die Behandlung dieser Elemente soll einzeln geschehen, wie auch die verschiedenen Forscher bei den vorhandenen Schwierigkeiten ihren Untersuchungen solche Grenzen zogen.

Für die einwertigen Elemente, deren Bindung nur auf eine einzige Art möglich ist, nahm man früher an, daß ihnen eine einzige, stets konstante Atomrefraktion zukomme, wobei eine Einwirkung benachbarter Gruppen in optischer Hinsicht von vornherein ausgeschlossen wird. Daß tatsächlich nicht so einfache Verhältnisse, so z. B. beim einwertig gebundenen Chlor, vorliegen, wurde bereits an anderer Stelle erwähnt (s. oben). Dagegen scheint sich eine gegenseitige Beeinflussung von mehreren Chloratomen im Molekül, wie eine solche z. B. beim Diamagnetismus ihre Rolle spielt, trotz gegenteiliger Ansicht von Le Blanc¹⁾ (auch von Brühl gelegentlich geäußert) nicht zu bestätigen. Le Blanc gibt für die gechlorten Essigsäuren die folgenden Zahlen an:

¹⁾ Z. phys. Chem. 4, 553 [1889].

	Salz	Ester
	(n-Formel)	
Erstes Chloratom . . .	9,65	9,78
Zweites „ . . .	10,00	10,38
Drittes „ . . .	9,64	10,08

Von Eisenlohr wurden derartige Unterschiede bei der Berechnung der Atomrefraktionen nicht beobachtet; einige Zahlen aus dem Ableitungsmaterial seien als Beleg hierfür wiedergegeben:

Chloräquivalent in		H _α	D	H _β - H _α	H _γ - H _α
Chloriden (Mittelwert) . . .	Cl	5,933	5,967	0,107	0,168
n-Propylchlorid	C ₃ H ₇ Cl	5,866	5,891	0,093	0,144
Allylchlorid	C ₃ H ₅ Cl	5,928	5,995	0,106	0,171
Chloressigester	C ₂ H ₃ O ₂ Cl	6,281	6,308	0,102	0,540
Dichloressigester	C ₂ H ₃ O ₂ Cl ₂	5,996	6,030	0,108	0,158
Trichloressigester	C ₂ H ₃ O ₂ Cl ₃	6,039	6,076	0,113	0,171
Chlorpropionsäureäthylester	C ₃ H ₅ O ₂ Cl	5,895	5,921	0,118	0,171
Dichlorpropionsäureäthylester	C ₃ H ₅ O ₂ Cl ₂	5,963	6,002	0,106	0,156
Chloroform	CHCl ₃	5,928	5,961	0,107	0,187
Kohlenstofftetrachlorid	CCl ₄	5,989	6,023	0,118	0,172
Pentachloräthylen	C ₂ Cl ₆	5,937	5,970	0,111	0,168

Die angeführten Reihen lassen keinerlei Gesetzmäßigkeiten in dem von Le Blanc geäußerten Sinne erkennen.

Für mehrwertige Elemente nimmt man dagegen eine Aenderung des optischen Einflusses mit dem Wechsel der Valenz an. Diese Annahme ist jedoch noch zu bestätigen, eine Aufgabe, die nicht gerade leicht zu nennen ist in Hinsicht auf die Forderung, daß die Bedingungen (Untersuchung im homogenen und gleichen Aggregatzustand, Vergleich von nur analog gebauten Substanzen) völlig dieselben bleiben.

I. Stickstoff.

Daß der Stickstoff in optischer Beziehung recht vielseitig ist, ergaben schon die ersten refraktometrischen Untersuchungen Gladstones¹⁾. Unter den organischen Körpern lieferten z. B. die Nitrile ganz andere Werte als die Amine und Amide:

$$\frac{n_A - 1}{d} \cdot M$$

Nitrile	4,1
Amine und Amide	5,1

¹⁾ Proc. 31, 327 [1881]; Journ. Chem. Soc. 45, 257 [1884]; 59, 298 [1891].

Es ist auch besonders den zahlreichen aromatischen Stickstoffkörpern unter dem Gladstone-Daleschen Material und den damit bedingten Komplikationen zuzuschreiben, daß die Versuche dieser Forscher, einen allgemeinen Zusammenhang zwischen Refraktion und Zusammensetzung der Körper zu finden, scheiterten.

Dem Gladstoneschen Material sind folgende Reihen entnommen, welche die Schwierigkeit, derartige Konstanten zu erzielen, beweisen:

Stickstoff in	$\frac{n_A - 1}{d} \cdot M$	Gruppe NO ₂ in	$\frac{n_A - 1}{d} \cdot M$
Methylamin . . .	5,46	Nitroäthan . . .	11,14
Aethylamin . . .	5,37	Aethylnitrat . . .	11,77
Diäthylamin . . .	5,06	Nitrobenzol . . .	12,11
Triäthylamin . . .	5,12	Dinitrobenzol . . .	12,14
Allylamin . . .	4,51	α -Nitroanilin . . .	14,00
Picolin . . .	5,04	Nitrotoluol . . .	12,52
Anilin . . .	6,39	Trinitrotoluol . . .	12,38
Xylidin . . .	6,15	α -Nitrobrombenzol . . .	12,40
Formamid . . .	5,07	β -Nitrobrombenzol . . .	12,58

Unter dem Gesichtspunkt der einzelnen, durch verschiedene Bindung charakterisierten Stickstoffdaten nahm Löwenherz¹⁾ die Frage nach den Aequivalenten des Stickstoffs wieder auf. Er fand für:

	$\frac{n_D - 1}{d} \cdot M$	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$
Stickstoff in Aminen	5,67	2,781
Gruppe NO ₂ in Nitrokörpern . . .	11,34	6,761
Gruppe NO ₂ in Nitriten . . .	12,05	7,410
Gruppe NO ₂ in Nitraten . . .	15,15	9,072
Gruppe N ₂ O in Nitrosokörpern . . .	13,98	7,898
Nitrilgruppe C \equiv N	—	5,477
Stickstoff in der Nitrilgruppe . . .	3,977	—

Trotz der aus den Einzelgruppenwerten hervorgehenden Differenziertheit des Stickstoffs je nach seiner Bindungsweise, gibt Löwenherz folgendes aus allen Gruppenwerten erzielte mittlere Stickstoffäquivalent:

	n-Formel	n ² -Formel
N	5,38	2,870.

Als Ergebnis seiner Arbeit spricht er ferner aus: Dem an Stickstoff doppelt gebundenen Sauerstoff kommt dasselbe optische Aequivalent wie dem Carbonylsauerstoff zu, und es besitzt der an Sauerstoff

¹⁾ Z. phys. Chem. 6, 552 [1891]; Ber. 23, 2180 [1890].

einfach oder doppelt gebundene drei- oder fünfwertige Stickstoff dieselbe Atomrefraktion wie in den Aminen.

Mit der Untersuchung von Ald- und Ketoximen beschäftigte sich Trapesonzjanz¹⁾ und stellte die folgenden Werte für die doppelt an Kohlenstoff gebundene Oximgruppe auf:

	H _a n-Formel	D n ² -Formel
Gruppe $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ in Aldoximen	10,919	6,575
" " " Ketoximen	11,151	6,518;

er machte hierbei auf die wichtige Tatsache aufmerksam, daß diese Gruppe an einen aromatischen Rest gebunden höhere Werte berechnen läßt:

	H _a n-Formel	D n ² -Formel
Gruppe $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ im Benzaldoxim	13,459	7,857.

Ueber den Wechsel von Stickstoffäquivalenten für den Fall, daß die den Stickstoff enthaltenden Gruppen verschieden gebunden sind, machte unter anderen Eykman²⁾ bei einigen Alkaloiden eine Bemerkung; ein derartiges größeres Material für Amine und Nitroverbindungen stellte eine Arbeit von Konowalow³⁾ zusammen:

Amidostickstoff, Mittelwert	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$
beobachtet an 3 aliphatischen Aminen . .	2,606
" " 3 phenylierten Aminen . .	2,490 (maximal 2,750) (minimal 2,213)
" " 3 Aminen der Naphtenreihe	2,876

Nitrogruppe, Mittelwert	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$
beobachtet an 5 Nitroparaffinen . .	6,710
" " 7 Phenylnitroparaffinen	6,652
" " 9 Nitronaphtenen . .	6,858
" " 4 Bromnitroparaffinen . .	6,348
" " 1 Bromnitronaphten . .	6,228

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich nur die Vielseitigkeit des Stickstoffs in bezug auf das Refraktionsvermögen. Einen Zusammenhang zwischen den einzelnen Daten, eine systematische und umfassende spektro-

¹⁾ Ber. 26, 1428 [1893].

²⁾ Ber. 25, 3069 [1892].

³⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. (7) 27, 412 [1897]; Ref. Z. phys. Chem. 23, 553 [1897].

chemische Bearbeitung des Stickstoffs in seinen Bindungsformen brachten erst die Brühlschen Arbeiten, dessen „Spektrochemie des Stickstoffs“¹⁾ in einer Folge von Arbeiten seit dem Jahre 1895 erschien, um erst jetzt nach seinem Tode mit der achten und neunten Abhandlung dieser Serie ihren Abschluß zu finden.

Die Hauptergebnisse der Brühlschen Forschung, soweit sie allgemeine Punkte des ganzen Gebietes betreffen, lassen sich etwa folgendermaßen zusammenfassen:

I. Sättigungsisomere geben im Gegensatz zu den nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Körpern niemals auch nur angenäherte gleiche Refraktions- und Dispersionswerte.

Der Satz wird von Brühl an den Isomerenpaaren Nitroverbindungen-Nitrite, Pyridine-aromatische Amine, Pyrazine-aromatische Hydrazine, Kampholennitril — Diäthylanilin usw. nachgewiesen, z. B.:

		M_a	$M_p - M_a$
Nitropropan . . .	$C_3H_7O_2N$	21,30	0,62
Propylnitrit . . .	$C_3H_7O_2N$	22,10	—
Nitroisopentan . . .	$C_5H_{11}O_2N$	30,57	0,86
Isoamylnitrit . . .	$C_5H_{11}O_2N$	31,44	0,93
Benzylamin . . .	C_7H_9N	34,12	1,48
Methylanilin . . .	C_7H_9N	35,30	2,02

II. Stellungsisomere Körper ergeben in bezug auf Refraktion und Dispersion manchmal Uebereinstimmung, mitunter beträchtliche Unterschiede. Der erste Fall trifft z. B. auf die Ald- und Ketoxime zu:

			M_a	$M_p - M_a$
Isovaleraldoxim . . .	$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CH = N \cdot OH$	$C_5H_{11}ON$	29,55	0,86
Diäthylketoxim . . .	$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > C = N \cdot OH$	$C_5H_{11}ON$	29,35	0,85
Methylpropylketoxim .	$\begin{matrix} C_3H_7 \\ CH_3 \end{matrix} > C = N \cdot OH$	$C_5H_{11}ON$	29,42	—

Die Eigenschaft von Stellungsisomeren, sich wie Ald- und Ketoxime optisch gleich zu verhalten, bezeichnet Brühl als „isospekttrisch“, im Gegensatz zu „heterospekttrischem“ Verhalten.

¹⁾ Z. phys. Chem. 16, 193, 226, 497, 512 [1895]; 22, 373 [1897]; 25, 577 [1898]; 26, 48 [1898]; 79, 1 [1912]; 79, 481 [1912].

Isospektrisch sind auch zum großen Teil „zweigisomere“ Amine (verschiedene Verzweigung der Radikale):

		M_α	$M_\gamma - M_\alpha$
Propylamin	C_3H_7N	19,31	0,51
Isopropylamin . . .	C_3H_7N	19,47	0,52

„Heterospektrisch“ sind dagegen z. B. o- und m-Toluidin im Gegensatze zu p-Toluidin:

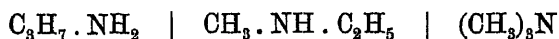
		M_α	$M_\gamma - M_\alpha$
o-Toluidin	C_7H_7N	84,98	1,89
m-Toluidin	C_7H_7N	84,97	1,91
p-Toluidin	C_7H_7N	85,58	1,94

III. „Kernisomere“ (z. B. Amido- oder Cyangruppe entweder am Kern oder in der Seitenkette) behandelt sich „heterospektrisch“:

		M_α	$M_\gamma - M_\alpha$
Benzylamin	C_7H_7N	84,12	1,48
Toluidin (Mittel). . .	C_7H_7N	85,18	1,91
Benzylcyanid	C_8H_7N	84,94	1,44
o-Tolunitril	C_8H_7N	86,06	1,73
Tetrahydrochinolin . .	$C_9H_{11}N$	42,37	2,34
Tetrahydroisochinolin .	$C_9H_{11}N$	41,25	1,90

Stets besitzen diejenigen Isomeren beträchtlich höhere optische Werte, bei denen die Amido- oder Nitrilgruppe direkt am Kern sitzt.

IV. „Stammisomere“ Körper, wie die Verbindungen



zeigen „heterospektrisches“ Verhalten, und zwar steigen die Refraktions- und Dispersionsdaten vom primären zum tertiären Amin stetig an:

			M_a	$M_\gamma - M_a$
α -Methylpiperidin . .	primär	$C_6H_{13}N$	31,16	0,84
γ -Methylpiperidin . .	sekundär	$C_6H_{13}N$	31,58	0,90
Dipropylamin	sekundär	$C_6H_{15}N$	33,34	0,88
Triäthylamin	tertiär	$C_6H_{15}N$	33,50	0,96

Aequivalente des Stickstoffs (n^2 -Formel).

Schon aus den obigen Darlegungen geht hervor, daß man auf eine beträchtliche Anzahl von Aequivalenten für den Stickstoff je nach seiner Bindungsweise angewiesen sein wird; und dies um so mehr, als nach dem über die „Kernisomeren“ Gesagten je nach Verknüpfung der stickstoffhaltigen Gruppe mit einem aliphatischen oder aromatischen Rest (Kernisomerie) jeweils sich neue Unterschiede der Konstanten bedingen. Nach diesen Gesichtspunkten unterscheidet Brühl in den einzelnen Klassen die folgenden Konstanten:

1. Stickstoff in Aminen.

Stickstoff in	Symbol	H_a	D	$H_\gamma - H_a$
Ammoniak ¹⁾	H_3N	2,321	2,497	0,072
Stickstoff in primärem aliphatischem Amin	H_2N-C-	2,311	2,446	0,074
„ „ sekundärem „ „	$HN(-C-)_2$	2,604	2,649	0,135
„ „ tertiärem „ „	$N(-C-)_3$	2,924	2,996	0,191
„ „ primärem aromatischem „	H_2N-Bz	3,016	3,213	0,624
„ „ sekundärem „ „	$HN \begin{smallmatrix} Bz \\ \diagup \diagdown \\ C \end{smallmatrix}$	3,408	3,590	0,815
„ „ tertiärem „ „	$BzN(-C)_2$	4,105	4,363	1,105
„ „ tertiärem „ „	$(Bz-)_3N-C-$	4,52	4,89	—
	(2 Phenylreste)			

Der Vergleichswert des Stickstoffäquivalents für Ammoniak fällt praktisch mit den Aequivalenten für primäre Amine zusammen; erst vom primären zum sekundären und weiter zum tertiären Amin entsteht ein beträchtlicher Sprung in den Daten, der sich vor allem in der Dispersion verrät.

Den Aminstufen der aliphatischen Reihe stehen die entsprechenden der aromatischen Reihe mit sehr erhöhten Werten gegenüber, z. B.:

¹⁾ Interpolierte Vergleichswerte.

Stickstoff in primären Aminen:

	H _α	D	H _γ - H _α
Aliphatisch	2,311	2,446	0,074
Aromatisch	3,016	3,213	0,624
Differenz	0,705	0,767	0,550

Während jedoch die Zahlen für die aliphatischen Amine Mittelwerte von untereinander recht nahe übereinstimmenden Einzelwerten sind, ist für die aromatischen Aminwerte das Gegenteil hervorzuheben, was am besten an einer der Brühlschen Reihen nachzuweisen ist:

Stickstoff in sekundären aromatischen Aminen:

	H _α	D	H _γ - H _α
Dibenzylamin	2,25	2,39	0,84
Tetrahydroisochinolin .	2,32	2,39	0,46
Tetrahydrochinolin . .	3,44	3,56	0,90
Hydromethylketol . .	3,41	3,52	0,83
Methylanilin	3,31	3,56	0,73
Aethylanilin	3,47	3,72	0,80
Mittel $\text{HN}^{\text{O}}_{\text{Bz}}$	3,408	3,590	0,815

Daß die Substitution der Amidowasserstoffatome durch andere Elemente von spektrochemischem Einfluß sein kann, beweisen die für die Dichloramine $\text{R}-\text{N}^{\text{Cl}}_{\text{Cl}}$ ermittelten Stickstoffkonstanten, welche die Refraktionswerte der primären aliphatischen Amine ganz bedeutend übertreffen:

	H _α	D	H _γ - H _α
Stickstoff in Propyldichloramin . .	3,16	3,32	0,23
" " Isobutyldichloramin . .	3,30	3,46	0,25
" " Isoamylchloramin . .	4,12	4,26	0,24
Mittelwert	3,53	3,68	0,24
Zum Vergleich: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}$	2,31	2,45	0,07

Die Reihen der Amine hielt Brühl für besonders geeignet, um aus ihnen durch geeignete Kombination acyclischer und cyclischer Verbindungen die Aequivalente des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu

ermitteln, wobei vorausgesetzt ist, daß der Stickstoff im entsprechenden offenen und ringförmigen Gebilde genau dieselben optischen Werte vertritt. Es geben z. B. Kombinationen wie die folgenden

		H _a	D	H _γ - H _a
Piperidin	C ₅ H ₁₁ N	26,52	26,65	0,72
Diäthylamin	C ₄ H ₁₁ N	24,07	24,20	0,66
Differenz: C		2,45	2,45	0,06
Dipropylamin	C ₆ H ₁₃ N	33,84	33,49	0,88
α-Methylpiperidin . . .	C ₆ H ₁₃ N	31,16	31,32	0,84
Differenz: H ₂		2,18	2,17	0,04

die Mittelwerte für Kohlenstoff und Wasserstoff

	H _a	D	H _γ - H _a
C	2,847	2,853	0,07
H	1,071	1,072	0,023

welche an die Eisenlohrschen Aequivalente (C = 2,413, 2,418 und 0,056, H = 1,092, 1,100 und 0,029, vgl. S. 48) ziemlich nahe herankommen, jedoch einen geringen Einfluß des ketten- oder ringförmigen Gebildes ahnen lassen.

2. Stickstoff in Nitrilen.

Auch in dieser Gruppe veranlaßt „Kernisomerie“ bedeutende Unterschiede der Konstanten:

Mittelwert für Nitrilstickstoff N[≡]O in:

	H _a	D ¹⁾	H _γ - H _a
Aliphatischen Nitrilen und Blausäuregas .	3,176	3,056	0,084
Aromatischen Nitrilen	3,825	3,790	0,450

¹⁾ Daß die für N[≡]O festgestellten Konstanten für Natriumlicht kleiner als für den roten Wasserstoffstrahl ausfallen, hält Brühl für eine spektrochemische Eigentümlichkeit der Cyanide. Bereits an anderer Stelle wurde erwähnt, daß der Grund hierzu in Mißständen bei der Ableitung der Brühl-Conradyschen Konstanten zu suchen ist, und daß diese Anomalie bei Benützung der gleichmäßig für alle Strahlen abgeleiteten Aequivalente verschwindet.

Spezialwerte reihen sich für Cyangas (zwei konjugierte dreifache Stickstoff-Kohlenstoffbindungen, vgl. S. 110) und die Cyanamide



(über deren Anomalien vgl. das S. 112 Gesagte) an:

	H _a	D	H _γ - H _a
Stickstoff in Cyangas .	3,77	2,66	0,25
Cyanamiden	2,995	2,850	0,00

Beim Vergleich der Stickstoffdaten für den dreifach gebundenen Nitrilstickstoff mit tertiärem Amidostickstoff

	H _a	D	H _γ - H _a
N \equiv C	3,176	3,056	0,084
N(-C-) ₃	2,924	2,996	0,191

fällt auf, daß die dreifache Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff auf die Refraktion anscheinend sehr wenig Einfluß hat, und für die Dispersion, die sonst bei vorhandener mehrfachen Bindung schnell hinaufzuschellen pflegt, das Aequivalent um ca. 50 % hinter dem Zerstreuungsvermögen des tertiären Amins zurückstehen läßt.

3. Stickstoff der Imidgruppe.

Der doppelt an Kohlenstoff gebundene Stickstoff ($\text{N}=\text{C}$) zeigt in seinen Aequivalenten eine ganz außerordentliche Mannigfaltigkeit. Die früheren Teile der „Spektrochemie des Stickstoffs“¹⁾ hatten sich nur mit der Karbimbindung in den Oximen beschäftigt (vgl. S. 52, [Trapesonzjanz]) und dort nur wieder die Unterschiede der „Kernisomerie“ bestätigt gefunden, indem wieder die aromatischen Körper bedeutend höhere Aequivalente lieferten²⁾. Dagegen werden in einer

¹⁾ Z. phys. Chem. 16, 519 [1895].

²⁾ Auf die ebenfalls von Brühl behandelten Oximäther soll nicht eingegangen werden; ein Vergleich der Daten des Benzaldoxims und seines Aethers, welch letztere stark erhöht sind, weist darauf hin, daß von den von Brühl heran-

	H _a	D	H _γ - H _a
α-Benzaldoxim	4,68	4,81	0,93
Benzaldoximäthyläther . .	5,86	6,02	1,26
Differenz	1,18	1,21	0,33

gezogenen Oximäthern der zugrunde gelegte Oenanthaldoximäthyläther die inhomogene und unzuverlässige Substanz war, während dies nicht, wie Brühl meint,

späteren Arbeit die Aequivalente für den doppelt an Kohlenstoff gebundenen Stickstoff für alle möglichen Systeme erörtert; zum größten Teil sind es Werte, deren zahlenmäßige Höhe auf der Konjugationswirkung von Doppelbindungen (vgl. S. 100) beruhen und auf welche Zusammenstellungen hier nur verwiesen werden soll¹⁾. Die anschließende Uebersicht, die nicht allzusehr schwankende Daten liefert, ist jedoch von allgemeinerem Interesse:

		H _a	D	H _γ - H _a
Stickstoff in Oximen	O-N=C	3,921	3,935	0,251
" " Alkylalkylidenaminen	C-N=C	4,035	4,040	0,250
" " Dialkylkarbimiden	C-N=C	3,91	3,91	0,23
Hauptmittel für O-N=C und C-N=C		3,95	3,96	0,24

4. Stickstoff an Sauerstoff gebunden²⁾.

Die Besprechung der Versuche, auf Grund von bei sauerstoffhaltigen Stickstoffverbindungen ermittelten Gruppenwerten (NO₂, NO₃ usw.) auf die gegenseitige Bindungsweise von Stickstoff und Sauerstoff zu schließen, sei in Zusammenhang mit einer kritischen Betrachtung einem anderen Abschnitt überlassen, der die Anwendung der spektrochemischen Gesetzmäßigkeiten behandelt.

Die einzelnen Gruppenwerte bieten an und für sich nichts Neues; „Kernisomerie“ macht sich ebenso wie bei anderen Gruppen geltend, z. B. Gruppe NO₂ in:

	H _a	D	H _γ - H _a
Nitroparaffinen	6,65	6,72	0,25
Nitroalphylen	7,16	7,30	0,94

für die Kampferoximäther betrifft, welche im Vergleich zum Aequivalent des Karbinstickstoffs in Oximen eine beträchtliche Differenz erkennen lassen:

	H _a	D	H _γ - H _a
Stickstoff in Oenanthaldoximmethylläther	4,13	4,11	0,30
Mittel der aliphatischen Oxime	3,92	3,94	0,25
Mittel der Kampferoximäther	4,90	4,53	0,36

¹⁾ Z. phys. Chem. 79, 30 und 47. Diese Werte sind in der Brühlschen Zusammenstellung der Stickstoffäquivalente (S. 55) nicht berücksichtigt.

²⁾ Z. phys. Chem. 25, 577 [1898] und 26, 47 [1898].

Die Brühlschen Mittelwerte für die Reihen der Alkylnitrite, Alkylnitrate, Salpetersäure und die Nitroverbindungen sind:

		H_a	D	$H_\gamma - H_a$
Gruppe NO_2 in Alkylnitriten . .	NO_2	7,37	7,44	0,33
" " " Nitroparaffinen . .	NO_2	6,65	6,72	0,25
" " " Nitroalphylen . .	NO_2	7,16	7,30	0,94
" NO_3 " Alkylnitraten . .	NO_3	9,02	9,10	0,31
" " " Salpetersäure . .	NO_3	8,84	8,95	0,30

Ziemlich übereinstimmende Werte erhält ferner Brühl für die Reihen der primären und sekundären Nitramine und die Alkyl-nitrourethane, wobei das Aequivalent auf die Gruppe N_2O_2 bzw. NO_2 berechnet ist:

		H_a	D	$H_\gamma - H_a$
Gruppe N_2O_2 in primären Nitraminen .	$\begin{array}{c} \text{--C--} \\ \\ \text{H} \end{array} > \text{N}(\text{NO}_2)$	9,868	10,044	0,594
" " " sekundären " .	$\begin{array}{c} \text{--C--} \\ \\ \text{--C--} \end{array} > \text{N}(\text{NO}_2)_2$	9,797	9,962	0,686
" " " Alkylnitrourethanen .	$\begin{array}{c} \text{CO} \\ \\ \text{--C--} \end{array} > \text{N}(\text{NO}_2)_2$	9,787	9,844	0,579
Mittel aus sämtlichen Bestimmungen .	$\text{N}(\text{NO})_2$	9,809	9,935	0,625
Gruppe NO_2 , Mittel für die drei Körperklassen	NO_2	7,465	7,511	0,523

Auffallend niedrige Aequivalente ergeben sich für die Alkylurethane¹⁾ und tertiären Säureamide, wie ein Vergleich mit den Daten des Stickstoffs in tertiären Aminen zeigt:

		H_a	D	$H_\gamma - H_a$
Stickstoff in Alkylurethanen	$\begin{array}{c} \text{HN} < \text{C--} \\ \text{CO} \end{array}$	2,236	2,271	0,088
" " tertiären Amidverbindungen . .	$\begin{array}{c} \text{--C--} \\ \\ \text{N} \end{array} < \text{C--} \\ \text{CO}$	2,686	2,714	0,198
" " tertiären Aminen . .	$\text{N} < \text{C--} \\ \text{CO}$	2,924	2,996	0,191

Für Nitrosoverbindungen, ganz in Uebereinstimmung mit den übrigen Körperklassen, werden stark erhöhte Werte verzeichnet, wenn direkte Verkettung der Nitrosogruppe an den Benzolkern vorliegt:

	H_a	D	$H_\gamma - H_a$
Gruppe N--NO in Nitrosodimethylamin . .	7,81	8,06	0,59
" " " Nitrosomethylanilin . .	8,81	9,11	1,48
			(extrapol.)

¹⁾ Vgl. auch O. Schmidt, Z. phys. Chem. 58, 513 [1907], Ber. 36, 2459 [1903] und 38, 200 [1905].

Als Mittelwert für die erstere Gruppe (aliphatische Körper) stellt Brühl auf:

	H _a	D	H _γ - H _a
Gruppe N-NO	7,93	8,06	0,59
„ NO	5,33	5,37	0,47

5. Sonstige Stickstoffäquivalente¹⁾.

Die Konstanten für Hydrazine und Hydroxylamine nähern sich sehr den für die primären Amine festgelegten Aequivalenten:

	H _a	D	H _γ - H _a
Stickstoff in Hydrazinen	2,32	2,47	0,09
„ „ Hydroxylaminen	2,33	2,48	0,08
„ „ primären Aminen (aliphat.)	2,31	2,45	0,07

Zum Schlusse wäre noch die Diazogruppe²⁾ im Diazoessigester zu nennen, deren Aequivalent von Brühl zu folgenden Werten bestimmt wurde:

	H _a	D	H _γ - H _a
Δ ^N	3,38	3,11	0,74.

Die Brühlsche Behandlung der Stickstoffäquivalente hat gegenüber den früheren Arbeiten über den optischen Charakter des Stickstoffs den Vorzug, daß sie nicht einzelne Gruppen, sondern möglichst das ganze Gebiet der für Refraktions- und Dispersionsbestimmungen zugänglichen Stickstoffkörper umfaßt. Sie sucht der Aufgabe dadurch gerecht zu werden, daß sie eine sehr große Anzahl von Aequivalenten für den Stickstoff aufstellt, wobei die mehrfachen Bindungen in die Atomrefraktion und -dispersion einbezogen werden, ähnlich wie dies beim Carbonylsauerstoff geschieht (die Diazobindung stellt die einzige Ausnahme hier-

¹⁾ Refraktionsäquivalente für die Gruppen N₂O₂ und NO in Nitrosoalkylurethanen finden sich bei Brühl, Ber. 86, 4294 [1908]. Des weiteren werden derartige Konstanten in der 7. Abhandlung über die Spektrochemie des Stickstoffs an Lösungen abgeleitet; wie noch darzulegen sein wird, müssen derartige Bestimmungen als ziemlich wertlos bezeichnet werden, und demgemäß können sie hier übergangen werden.

²⁾ Vgl. hierzu Duval, Bull. soc. chim. (4) 11, 17, 54 [1912] und Hantzsch und Meisenburg, Ber. 43, 101 [1910].

von vor). Dagegen ist es Brühl nicht gelungen, einen allgemeinen Zusammenhang zwischen der Unsumme von Aequivalenten zu geben, so daß sich deren Gebrauch außerordentlich kompliziert. So kommt es, daß vielfach gerade das Gebiet der stickstoffhaltigen Körper herangezogen wurde, wenn die Leistungsfähigkeit der Molekularrefraktion und -dispersion in Frage gestellt werden sollte.

Zum Gebrauche des Chemikers sollte die folgende, von Brühl für die Tabellen von Landolt-Börnstein gegebene Zusammenstellung der Stickstoffäquivalente dienen.

Aequivalente des Stickstoffs und einiger stickstoffhaltiger Gruppen nach Brühl¹⁾.

	Symbol	H _a	D	H _γ - H _a
Stickstoff molekular.	N(N)	—	2,21	—
in Ammoniak, Hydrazin und Hydroxylamin	NH ₂	2,33	2,48	0,08
in prim. aliph. Amin . . .	H ₂ N-C	2,311	2,446	0,074
„ sekund. „ „ . . .	HN(-C-) ₂	2,604	2,649	0,135
„ tertiär. „ „ . . .	N(-C-) ₃	2,924	2,996	0,191
„ sekund. aliph. Amid . .	HN< $\overset{\text{C}}{\text{CO}}$	2,286	2,271	0,088
„ tertiär. „ „ . . .	(-C-) ₂ N-CO	2,686	2,714	0,198
„ prim. Arylamin	H ₂ NBz	3,016	3,213	0,624
„ sekund. „	HN< $\overset{\text{C}}{\text{Bz}}$	3,408	3,590	0,815
„ tertiär. „	BzN(-C-) ₂	4,105	4,363	1,105
„ „ Diarylamin	-C-N(Bz) ₂	4,52	4,89	—
der Gruppe H ₂ N-C=C-C=O .	H ₂ N-C:C-C:O	4,67	4,88	1,26
in aliph. Dichloramin . . .	-C-NCl ₂	3,53	3,68	0,24
„ „ Nitrilen	N≡C.O	3,176	3,056	0,084
„ „ Cyanaminen	N≡C.N	2,995	2,850	—
„ arom. Nitrilen	N≡C.Bz	3,825	3,790	0,450
„ aliph. Ald- u. Ketoximen	-O-N=C	3,921	3,935	0,251
Nitratgruppe NO ₃ in Salpetersäure	NO ₃	8,84	8,95	0,80
in Alkylnitraten	NO ₃	9,02	9,10	0,81
Nitrogruppe NO ₂ in Salpetersäure .	NO ₂	7,86	7,85	0,29
in Alkylnitraten	NO ₂	7,55	7,59	0,81
„ Nitroparaffinen	NO ₂	6,65	6,72	0,25
„ Nitroarylen	NO ₂	7,16	7,80	0,94

¹⁾ Diese Zusammenstellung aus dem Jahre 1905 umfaßt noch nicht die von Brühl abgeleiteten weiteren Aequivalente für den Imid-Stickstoff (vgl. Z. phys. Chem. 79, 481 [1812]).

	Symbol	H _a	D	H _γ - H _a
Nitrogruppe in primär. u. sekund. aliph. Nitraminen u. Nitramiden	NO ₂	7,465	7,511	0,528
Nitritgruppe in Alkylnitriten . .	NO ₂	7,37	7,44	0,83
Nitramingruppe N ₂ O ₂ in primär. u. sekund. aliph. Nitraminen u. Nitramiden	N ₂ O ₂	9,809	9,985	0,625
Nitrosogruppe NO in Dialkylnitrosaminen	NO	5,33	5,37	0,47
in Alkylnitriten	NO	5,86	5,91	0,84
„ Aryl-Alkylnitrosaminen . .	NO	5,50	5,55	0,70 (ca.)
Gruppe N ₂ O in Dialkylnitrosaminen .	N ₂ O	7,93	8,06	0,59
„ Aryl-alkyl-nitrosaminen . .	N ₂ O	8,81	9,11	1,43 (ca.)
Inkrement der Diazobindung . . .	ΔN	3,38	3,13	0,70

Nach J. Traube¹⁾ läßt sich das Gebiet der Stickstoffäquivalente außerordentlich vereinfachen (S. 81), indem zweierlei Atomrefraktionen sämtlichen Stickstoffverbindungen gerecht werden sollen. Seine Ausführungen, die als nicht stichhaltig zu bezeichnen sind, ebenso die Schilderung seiner Arbeitsweise, wie er zu diesen Werten gelangt, folgen an anderer Stelle.

Erst auf Grund der genaueren Kenntnis über den ungesättigten Charakter gewisser Elemente, zu denen auch der Stickstoff gehört, bot sich ein Mittel, um die Konstanten des Stickstoffs außerordentlich zu reduzieren und sie in einen systematischen Zusammenhang zu bringen (vgl. S. 161).

Ebenso wie auf dem Gebiete der aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Verbindungen jegliche optisch anomale Werte zur Ableitung von Äquivalenten ausgeschlossen werden, diese in erster Linie also nur für optisch normale Körper gelten, so wurde dieser Grundsatz auch für die Stickstoffäquivalente und die anschließend zu erwähnenden Schwefelkonstanten angewandt.

Von diesem Gesichtspunkt aus blieb der Stickstoff in fünferlei Konstanten zu berücksichtigen, während sich diesen fünf Hauptgruppen je eine größere oder kleinere Reihe auf Konjugation beruhende Sonderfälle anschließen, deren Eigentümlichkeit es ist, mit dem Molekulargewicht schwankende Werte zu liefern (vgl. S. 64). Die neuen Stickstoffkonstanten sind zum großen Teil an dem Brühlschen Material abgeleitet, jedoch unter Berechnung mit dem genauen Molekulargewicht

¹⁾ Ber. 30, 43 [1897].

und den Eisenlohrschen Äquivalenten für Kohlenstoff, Wasserstoff¹⁾ usw. Da an anderer Stelle auf die Erscheinungen der durch den ungesättigten Charakter des Stickstoffs bedingten Konjugation einzugehen ist, so bleiben hier nur die neuen Äquivalente nebst einigen wichtigen Sonderwerten, denen genügende Konstanz zukommt, wiederzugeben:

Stickstoff in	Symbol	H _α	D	H _β	H _γ	H _β - H _α	H _γ - H _α
primären Aminen . .	H ₂ N-C	2,309	2,322	2,368	2,397	0,059	0,086
sekundären Aminen .	HN-(O) ₂	2,478	2,502	2,561	2,605	0,086	0,119
tertiären Aminen . .	N-(O) ₃	2,808	2,840	2,940	3,000	0,133	0,186
Imiden (tertiär) ²⁾ . .	C-N=C	3,740	3,776	3,877	3,962	0,139	0,220
Nitrilen	N≡C	3,102	3,118	3,155	3,173	0,052	0,060

Von Konjugationswerten, denen eine gute Konstanz zukommt, solange sie nicht mit aromatischen und sonstigen in α-Stellung ungesättigten Resten verknüpft sind, seien im Gegensatz zu sämtlichen übrigen Daten die folgenden hervorgehoben:

		H _α	D	H _β	H _γ	H _β - H _α	H _γ - H _α
Gruppe NO ₂ in Nitrokörpern .	NO ₂	6,605	6,638	6,750	6,835	0,145	0,264
Gruppe NO ₂ in Nitriten . . .	NO ₂	7,292	7,351	7,446	7,669	0,204	0,332
Gruppe NO ₂ in Nitraten . . .	NO ₂	8,952	9,004	9,125	9,289	0,193	0,309

Um ein Bild von der Inkonstanz der Stickstoffwerte in nicht optisch normalen, weil „konjugierten“ Reihen (S. 110) zu geben, folgt eine Zusammenstellung von Imidoäthern, deren Molekül eine negative Exaltation (Depression) eigentümlich ist (vgl. S. 160); infolgedessen ist mit wachsendem Molekulargewicht ein stetiges Sinken der für den Imidostickstoff berechneten Werte zu beobachten:

Imidostickstoff in	M. G.	H _α	D	H _β - H _α	H _γ - H _α
Acetimidoäthyläther	87,08	3,137	3,156	0,090	0,135
Propionimidoäthyläther . . .	101,1	2,928	2,954	0,084	0,132
Isocapronimidoäthyläther . .	143,1	2,513	2,544	0,070	0,100

II. Schwefel.

Komplizierte optische Verhältnisse ließen sich ebenfalls nach älteren Ergebnissen bei diesem in drei Wertigkeitsstufen auftretenden Element (S^{II}, S^{IV} und S^{VI}) von vornherein erwarten.

¹⁾ Eisenlohr, Z. phys. Chem. 79, 129 [1912].

²⁾ Sekundäre Imide in unkonjugierter Form stehen nicht zur Verfügung.

Die Untersuchungen von Haagen¹⁾, Gladstone²⁾, Knops³⁾ (einzelne Bestimmungen), vor allem die sich mit ganzen Gruppen und deren Aequivalenten befassenden Arbeiten von Wiedemann⁴⁾, Nasini⁵⁾, Nasini und Scala⁶⁾, Costa⁷⁾, Nasini und Costa⁸⁾, lauter Beobachtungen, die schon drei Jahrzehnte zurückliegen, haben dies vollauf bestätigt.

Eine Atomrefraktion des Schwefels stellte Haagen¹⁾ im Anschluß an die Landoltschen Aequivalente nach seinen Beobachtungen am Schwefelkohlenstoff und Schwefelchlorür in den folgenden Werten auf⁹⁾:

		$\frac{n_a - 1}{d} \cdot M$	$\frac{A - 1}{d} \cdot M$ (Cauchy)
Schwefel	S	16,03	14,74

Bereits Gladstone²⁾ unterscheidet zwischen einfach und doppelt gebundenem Schwefel:

		$\frac{n_A - 1}{d} \cdot M$ (Sonnenlinie)	$\frac{n_H - n_A}{d} \cdot M$
einfach gebundener Schwefel	S'	14,0	1,2
doppelt gebundener Schwefel	S''	16,0	2,6

und aus seinen Angaben erhellt bereits das ausgeprägte, dem doppelt gebundenen Schwefel eigene große Zerstreuungsvermögen.

Eine weitgehende Differenzierung der optischen Schwefelwerte läßt die Zusammenstellung einiger geschwefelter Ester durch Wiedemann erkennen; er findet die Schwefeläquivalente zu folgenden Größen:

¹⁾ Pogg. Ann. 181, 117 [1867].

²⁾ Journ. chem. Soc. 8, 147 [1870].

³⁾ Ann. 248, 175 [1888].

⁴⁾ Journ. pr. Chem. (2) 6, 433 [1872]; Wied. Ann. 17, 577 [1882].

⁵⁾ Ber. 15, 2878 [1882]; Gazz. chim. ital. 13, 296 [1883].

⁶⁾ Rend. Linc. (4) 1, 617 [1886].

⁷⁾ Gazz. chim. ital. 20, 367 [1890].

⁸⁾ Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello zolfo, Roma 1891.

⁹⁾ Ueber ein älteres, am festen Schwefel durch Schrauf abgeleitetes Aequivalent vgl. Pogg. Ann. 127, 344 [1866] u. Wiener Ber. 52, 176 [1865]. Ein Schwefeläquivalent für den Schwefeldampf stellte Le Roux (Ann. chim. phys. (3) 61, 385 [1861]) auf.

Schwefel in		$\frac{A-1}{d} \cdot M$ (Cauchy)
$\begin{array}{l} \text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \text{O}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	S'	14,04
$\begin{array}{l} \text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array} \\ \text{S}=\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{SC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{SC}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$	S''	15,20
	S''	16,31
	S''	17,45

Es bedingt hiernach die Anhäufung von Schwefel im Molekül für dieses Element eine bedeutende Erhöhung der Aequivalente.

In umfassenderer Weise hat sich Nasini, zum Teil in Gemeinschaft mit seinen Mitarbeitern Scala und Costa, mit dem Studium des für Refraktions- und Dispersionerscheinungen vielseitigen Schwefels beschäftigt, indem er an einem ausgedehnteren Material Schwefeläquivalente festzulegen sucht.

Für den einwertigen Schwefel der Mercaptane und Sulfide liefern seine Reihen recht konstante Werte:

Schwefel in	$\frac{n_a-1}{d} \cdot M$	$\frac{n_a^2-1}{n_a^2+2} \cdot \frac{M}{d}$
Aethylmercaptan	13,80	7,80
Aethylsulfid	14,28	8,00
Aethyldisulfid	14,41	8,00
Isobutylmercaptan	13,93	7,82
Isoamylmercaptan	14,00	7,84
Isoamylsulfid	14,20	7,74

wobei den Sulfiden ($\text{C}-\text{S}-\text{O}$) gegenüber den Mercaptanen ($\text{C}-\text{S}-\text{H}$) allerdings nur schwach erhöhte Werte zuzukommen scheinen. Dagegen zeigen Körper mit doppelt an Kohlenstoff gebundenem Schwefel entschieden höhere Werte:

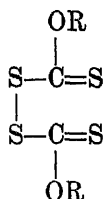
		$\frac{n-1}{d} \cdot M$		$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$	
		n_a	A	n_a	A
einfach gebundener Schwefel . .	S'	14,10	18,53	7,87	7,65
doppelt gebundener Schwefel . .	S''	15,61	15,09	9,02	8,84

Diesen Aequivalenten gegenüber geben sauerstoffhaltige Schwefelkörper, in denen einwertiger und zweiwertiger Sauerstoff mit den Zahlen

eingesetzt werden, die ihnen an Kohlenstoff gebunden entsprechen, völlig andere Werte. Den Grund hierzu sucht Nasini entweder in der wechselnden Valenz (zwei-, vier- und sechswertiger Schwefel) oder es muß nach ihm die Aenderung dadurch bedingt sein, daß der Schwefel ganz oder teilweise an den Sauerstoff und nicht an den Kohlenstoff gebunden ist. Je nachdem man den Schwefel in verschiedenen Wertigkeitsstufen gebunden erscheinen läßt, resultieren andere Zahlen, die jedoch niemals mit den obigen Schwefeldaten übereinstimmen, z. B.:

Schwefel im Aethylsulfosäure- äthylester		$\frac{A-1}{d} \cdot M$	$\frac{A^2-1}{A^2+2} \cdot \frac{M}{d}$	Schwefel
$C_2H_5-S-O-O-OC_2H_5$	SII	8,91	5,25	zweiwertig
$C_2H_5-S(=O)-O-OC_2H_5$	SIV	8,33	4,52	vierwertig
$C_2H_5-S(=O)_2-OC_2H_5$	SVI	7,75	3,79	sechswertig

Für Xanthogenate von der allgemeinen Formel $S=C \begin{smallmatrix} \text{OR} \\ \text{SR} \end{smallmatrix}$ und Verbindungen vom Typ



erhielten Nasini und Scala, ebenso für die Senföle Nasini und Costa ziemlich weit differierende Werte. Die folgende Zusammenstellung für doppelt an Kohlenstoff gebundenen Schwefel ist der genannten Monographie von Nasini und Costa entnommen, welche sämtliche damals bekannten (1891) Refraktions- und Dispersionsbestimmungen für schwefelhaltige Körper behandelt, sowohl solche, welche in den verschiedenen homogenen Aggregatzuständen untersucht wurden, wie in Lösung erhaltene.

Schwefel in		$\frac{n_a-1}{d} \cdot M$	$\frac{n_a^2-1}{n_a^2+2} \cdot \frac{M}{d}$
Schwefelkohlenstoff	CS_2	16,10	9,02
Thiokohlensäurediäthylester	$C_4H_{10}SO_2$	15,77	9,42
Aethylxanthogensäuremethylester	$C_4H_8S_2O$	16,23	9,16
Aethylxanthogensäureäthylester	$C_6H_{10}S_2O$	15,55	8,87

Schwefel in		$\frac{n_a - 1}{d} M$	$\frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$
Propylxanthogensäuremethylester . .	$C_5H_{10}S_2O$	16,27	9,18
Propylxanthogensäureäthylester . . .	$C_6H_{12}S_2O$	16,49	9,31
Trithiokarbonsäureäthylester	$C_5H_{10}S_3$	16,68	9,08
Dioxysulfokarbonsäureäthylester . . .	$C_6H_{10}S_2O_2$	17,42	9,66
Dioxysulfokarbonsäurepropylester . .	$C_8H_{14}S_2O_2$	17,50	9,76
Methylsulfoisocyanat	C_2H_5NS	16,63	9,07
Aethylsulfoisocyanat	C_4H_9NS	17,75	9,72
Allylsulfoisocyanat	C_4H_7NS	16,85	9,19
Phenylisosulfoisocyanat	C_7H_7NS	22,77	11,54

Nach allen diesen älteren Untersuchungen konnte ein Zusammenhang unter den einzelnen Schwefeläquivalenten nicht geschaffen werden; vor allem die Frage der Dispersion der Schwefelkörper blieb völlig ungelöst.

Von neuen Gesichtspunkten, die bei der Frage der Stickstoffäquivalente angedeutet und an späterer Stelle zu erörtern sind (vgl. S. 150), wurde das Studium der optischen Äquivalente des Schwefels durch Eisenlohr wieder aufgenommen. Die Tatsache, daß bei den sauerstoffhaltigen Schwefelkörpern sich sehr weitgehende Besonderheiten zeigen, die erst nach Ermittlung des Äquivalentes für den Sulfurylsauerstoff $O=S$ zu lösen sind, hat den Abschluß der Atomrefractionen sehr verzögert; dem vorläufigen Stand der Resultate nach werden die Schwefeläquivalente für Mercaptane ($H-S-O$), für Sulfide ($C-S-O$), für doppelt an Kohlenstoff gebundenen ($S=O$) und für doppelt an Sauerstoff gebundenen Schwefel ($S=O$), letzterer Wert unter gleichzeitiger Ermittlung des Sulfurylsauerstoffs ($O=S$) aufzustellen sein, wobei voraussichtlich sich auch ein Einblick in das optische Verhalten solcher Elemente vom Gesichtspunkte der Valenzstufen aus ermöglichen lassen wird.

III. Phosphor.

Ein Phosphoräquivalent, ermittelt an Flüssigkeiten ¹⁾, stellte als erster Haagen ²⁾ auf; er fand am Phosphortrichlorid nach der n-Formel berechnet den Wert:

$$\frac{H_a}{P} = 16,03.$$

Für die Fraunhofersche Linie A und die Dispersion H-A erhielt Gladstone ³⁾ die Äquivalente

¹⁾ Ueber ein von Schrauf am festen Phosphor abgeleitetes Äquivalent vgl. Pogg. Ann. 127, 344 [1866] und Wiener Ber. 52, 176 [1865].

²⁾ Pogg. Ann. 131, 117 [1867].

³⁾ Proc. 42, 401 [1887].

	$\frac{n_A - 1}{d} \cdot M$	$\frac{n_H - n_A}{d} \cdot M$
P	18,3	3,0

Eine eingehende Bearbeitung dieses Elementes unternahm Zecchini¹⁾, der eine große Zahl eigener Untersuchungen mit bereits bekannten Daten zusammenstellte. Da gerade der Phosphor ein besonders typisches Beispiel dafür ist, welch wechselnden optischen Charakter ein derartiges Element aufweisen kann, seien die stark schwankenden Werte Zecchinis im folgenden wiedergegeben, soweit sie an homogenen Körpern ermittelt sind:

Phosphor in		$\frac{n_D - 1}{d} \cdot M$	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$
Phosphorwasserstoff gasförmig . .	PH ₃	18,75	8,63
flüssig . . .		18,75	7,81
Phosphortrichlorid	PCl ₃	14,89	8,32
Phosphoroxychlorid	POCl ₃	8,92	4,97
Phosphorsulfochlorid	PSCl ₃	18,95	7,49
Phosphortribromid	PBr ₃	20,01	9,72
Triäthylphosphin	(C ₂ H ₅) ₃ P	17,24	9,47
Triphenylphosphin	(C ₆ H ₅) ₃ P	26,16	11,79
Aethoxyphosphorchlorid	PCl ₂ · C ₂ H ₅ O	14,10	8,10
Triäthylphosphorigsäureester . . .	P(C ₂ H ₅ O) ₃	5,08	2,97
Triäthylphosphorsäureester	PO(C ₂ H ₅ O) ₃	7,50	4,17
Phosphenyssäure	P(OC ₆ H ₅)(OH) ₂	5,07	2,81

Daß man bei derartigen Schwankungen der Werte von vornherein davon absehen wird Atomäquivalente aufzustellen, ist selbstverständlich. Immerhin geht aus ihnen hervor, daß zwischen solchen polyvalenten Elementen einige allgemeine Beziehungen bestehen: so erinnert z. B. an den Schwefel die Tatsache, daß die Körper mit an Sauerstoff gekettetem Phosphor außergewöhnlich niedrige Daten aufweisen.

Atomrefraktionen weiterer Elemente.

Auch für eine Reihe weiterer Elemente, deren Wichtigkeit für die organischen Verbindungen eine untergeordnete ist, wurden Atomäquivalente im homogenen Zustand ermittelt; nur in aller Kürze soll auf diese Bestimmungen eingegangen werden.

¹⁾ Linc. Rend. [5] 1, II, 433 [1892]; [5] 2, I, 31 [1893]; [5] 2, II, 193 [1893]; Z. phys. Chem. 16, 243 [1895] (im Original sind auch die Aequivalente für H₂ angegeben).

Fluor.

Beobachtungen über das Refraktions- und Dispersionsvermögen des Fluors liegen nur wenige vor. Aus älteren Bestimmungen fester Fluorverbindungen hatte G. Gladstone¹⁾ die Atomrefraktion nach der n -Formel sehr gering gefunden, zu Werten, die zwischen 0,015 und 0,044 Einheiten schwankten.

Eine Bestätigung dieser außerordentlich kleinen Zahlen brachte die Untersuchung von S. H. Gladstone und G. Gladstone²⁾, welche für das Fluorbenzol kleinere Refraktionswerte als für das Benzol fanden:

$$\frac{n_D - 1}{d} \cdot M$$

C_6H_5F . . .	43,70
C_6H_6 . . .	44,48.

Es kommen nach ihnen dem Fluor die folgenden Aequivalente zu:

$\frac{n - 1}{d} \cdot M$	A	H _{α}	D	H _{β}	G	H
F	0,63	0,63	0,53	0,48	0,44	0,35,

wonach das Dispersionsäquivalent für Fluor einen negativen Wert ergibt. Kleine und stark schwankende Werte lieferte auch die Untersuchung von Salzen ebenso für die Refraktion wie für die Dispersion.

Silicium.

Eine einzelne ältere Beobachtung liegt wieder von Haagen³⁾ vor:

Silicium in	$\frac{n_a - 1}{d} \cdot M$	$\frac{A - 1}{d} \cdot M$ (Cauchy)
$SiCl_4$	7,90	7,81

Eine größere Reihe derartiger Werte bestimmte Abati⁴⁾; auffallend ist die äußerst geringe Konstanz dieser Werte, die bei einem dem Kohlenstoff so nahestehenden Element sehr unerwartet ist:

¹⁾ Phil. Mag. (5) 20, 81 [1885].

²⁾ Phil. Mag. (5) 31, 1 [1891]; Z. phys. Ch. 7, 331 [1891], Ref.

³⁾ Pogg. Ann. 131, 117 [1867].

⁴⁾ Z. phys. Chem. 25, 353 [1898].

Silicium in	H _a	
	n-Formel	n ² -Formel
SiCl ₄	8,06	4,47
SiBr ₄	8,87	4,68
Si(C ₂ H ₅) ₄ . .	13,62	7,27
	13,38	7,18
Si(OCH ₃) ₄ . .	7,31	4,37
Si(OC ₂ H ₅) ₄ . .	7,64	4,75
Si(OC ₃ H ₇) ₄ . .	7,58	4,61
Si ₂ O(OC ₃ H ₇) ₄ .	6,04	3,44

Arsen und Antimon.

Zwei einzelne Werte wurden von Haagen¹⁾ aufgestellt:

	$\frac{H_a - 1}{d} \cdot M$	$\frac{A - 1}{d} \cdot M$ (Cauchy)
Arsen in AsCl ₃ . .	20,22	18,84
Antimon in SbCl ₅ .	25,61	—

Selen.

Eine Untersuchung einiger Selenverbindungen wurde von Zoppellar²⁾ durchgeführt:

Selen in	n-Formel		n ² -Formel	
	H _a	D	H _a	D
Se(C ₂ H ₅) ₂ . . .	19,70	19,56	10,93	10,94
Se ₂ (C ₂ H ₅) ₂ . . .	21,45	21,57	11,73	11,82
SeC ₆ H ₅ /2 . . .	18,81	19,33	10,94	11,18

Tellur.

Ein Aequivalent für Tellur in Diphenyltellurid wurde von Pellini und Menin³⁾ veröffentlicht:

Tellur in	$\frac{n_a - 1}{d} \cdot m$	$\frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2} \cdot \frac{m}{d}$
Te(C ₆ H ₅) ₂ . .	32,57	15,74
	31,56	15,29

¹⁾ Pogg. Ann. 131, 117 [1867].

²⁾ Gazz. chim. ital. 24, I, 396 [1894].

³⁾ Gazz. chim. 30, II, 465 [1900]; weitere dort aufgeführte Werte sind in Lösung bestimmt.

Bor.

Für Bor liegen durch die Untersuchungen von Ghira¹⁾ eine Reihe von Werten vor:

Bor in		$\frac{n-1}{d} \cdot M$		$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$	
		H _a	D	H _a	D
Bortrichlorid	BCl ₃	5,23	—	2,80	—
Bortribromid	BBr ₃	5,13	—	2,84	—
Borsäuretriäthylester	B(OC ₂ H ₅) ₃	5,10	5,04	3,19	3,24
Borsäuretriisobutylester . . .	B(OC ₄ H ₉) ₃	5,62	5,52	3,43	3,37
Borsäuretriisoamylester . . .	B(OC ₅ H ₁₁) ₃	5,60	5,49	3,34	3,12
Borsäuretriallylester	B(OC ₃ H ₅) ₃	3,73	3,37	2,32	2,73

Mit Ausnahme des wahrscheinlich polymerisierten Allylesters ist in diesem Falle eine recht gute Konstanz zu verzeichnen.

Ebenso gehen fast sämtliche vorhandenen Daten über in homogenem Zustand untersuchte Quecksilber-, Zinn- und Bleiverbindungen auf Ghira¹⁾ zurück, welche noch anhangsweise erwähnt werden sollen²⁾:

		$\frac{n_a-1}{d}$	$\frac{n_a^2-1}{n_a^2+2} \cdot \frac{1}{d}$
Quecksilberdimethyl	Hg(CH ₃) ₂	23,29	12,76
Quecksilberdiäthyl	Hg(C ₂ H ₅) ₂	23,97	12,81
Zinntetramethyl	Sn(CH ₃) ₄	35,72	19,33
Zinntetraäthyl	Sn(C ₂ H ₅) ₄	26,36	14,12
Zinnchlorid (Haagen, l. c.)	SnCl ₄	19,89	—
Bleitetraäthyl	Pb(C ₂ H ₅) ₄	33,75	17,87

Eine sehr viel größere Zahl von Daten ist an Lösungen und festen Körpern abgeleitet, nicht nur für die bisher genannten, sondern fast für sämtliche bekannten Elemente. Da aber im Verlaufe dieser Darlegung nachzuweisen sein wird, daß Untersuchungen in homogenem Zustand von solchen, welche in Lösung angestellt wurden, streng zu unterscheiden sind, so werden Daten der ersteren Gruppe erst bei der zusammenhängenden Behandlung der Lösungen zu erwähnen sein (S. 188), während sich ebenfalls anhangsweise ein kleinerer spezieller Abschnitt mit den Refraktionerscheinungen der festen Körper beschäftigen wird (S. 184).

¹⁾ Ghira, Linc. Rend. (5) 3, I, 297, 332 [1894].

²⁾ Ueber das Aequivalent des Nickels im Nickelkarbonyl vgl. Mond und Nasini, Z. phys. Chem. 8, 151 [1891] und Nasini (Gazz. 27, II, 1 [1897] über das des Eisens im Eisenkarbonyl. Gladstone, Phil. Mag. (5) 35, 204 [1893].

8. Theoretische Werte, welche auf anderer Grundlage abgeleitet sind.

Die Landoltschen Atomrefraktionen und mit ihnen die ganze Reihe von Daten, die wir bisher betrachtet haben, gehen von der Anschauung aus, daß ein jedes Atom kraft seines Aequivalentes unabhängig von anderen im Molekül vorhandenen Atomen in Rechnung tritt. Diese streng additive Anschauung kann sicherlich nur angenäherte Geltung besitzen, wenn man sich die physikalische Bedeutung der Lorentz-Lorenz'schen Formel vor Augen führt, nach der die Molekularrefraktion als ein Maß des wirklichen vom Molekül eingenommenen Volumens zu gelten hat. Es ist im Gegenteil bei der Frage nach der Raumerfüllung eine weitgehende gegenteilige Beeinflussung der Atome anzunehmen.

Diesen Uebelstand schwächt die Eykman'sche Berechnungsart der theoretischen Werte dadurch ab, daß sie die berechneten Zahlen nicht durch Summierung der Werte für die einzelnen Atome, sondern durch Zusammensetzung typischer Gruppenformen erhält; deren Zusammensetzung bewirkt sicherlich ebenfalls eine Beeinflussung des einen Teilstückes durch das zweite oder die anderen, jedoch nicht in dem Maße, als solche Wirkungen bei einfacher Summation der Atomäquivalente auftreten. Zu erwähnen wäre, daß bereits Gladstone, Kanonnikoff und Perkin einzelne derartige Gruppenäquivalente ermittelten, jedoch eine auf ihnen beruhende Berechnung nicht systematisch durchführten.

Ueber die Art, wie Eykman diese Aequivalente ableitete, wäre folgendes zu sagen ¹⁾:

An den einzelnen homologen Reihen läßt sich nachweisen, daß die Anfangsglieder der Reihen anomale Werte aufweisen, und zwar ist dies für die Anfangsglieder durch Assoziation der Moleküle bedingt. Konstante Werte werden in einer solchen Reihe erst im dritten oder vierten Glied erreicht, wie dies die folgende Tabelle zeigt:

	$\frac{A-1}{d} \cdot M$ (Cauchy)	
	Differenz für CH_2	Wert berechnet auf $\text{H}-\text{COOH}$
Ameisensäure	7,08	13,61
Essigsäure	7,41	13,10
Propionsäure	7,61	12,92
n-Buttersäure	3 \times 7,58	12,94
Heptylsäure	2 \times 7,57	12,92
Nonylsäure	3 \times 7,61	12,87
Laurinsäure	4 \times 7,60	12,92
Palmitinsäure	2 \times 7,59	12,96
Stearinsäure	9 \times 7,58	12,96
Cerotinsäure		12,91

¹⁾ Rec. trav. chim. (5) 12, 157, 268 [1893].

Die Reihe Propionsäure-Cerotinsäure gibt als Mittelwert die Grundzahl 7,587 (Gruppe CH_2); dieselbe Zahl liefert eine derartige Reihe von Alkoholen und Paraffinen.

Eykman leitet nun für die verschiedenen Kombinationen der Gruppen im Moleküle Gruppenwerte ab, von denen die endständigen Spezialgruppen X und Y für CH_3 , OH, COOH , NH_2 , OC_6H_5 usw. nur mit der nötigen Anzahl CH_2 -Gruppen nach dem Schema $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{Y}$ zu verbinden ist.

Von der Art der Ableitung dieser Spezialgruppen X und Y gibt die Zusammenstellung Aufschluß; bei der Ermittlung des Wertes X wurde zur Subtraktion stets der oben erwähnte Wert für $\text{CH}_2 = 7,587$ benutzt.

X	H_α	$H_\beta^1)$	Berechnet aus den Werten für
$-\text{CH}_3$	8,81	8,965	Hexan (Brühl) $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$
$-\text{Br}$	14,92	15,34	Trimethyldibromid $\text{BrCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$
$-\text{CN}$	9,07	9,22	Aethyldicyanid $\text{CN}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CN}$
$-\text{NH}_2$	7,41	7,58	Pentamethyldiamin $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$
$-\text{COOH}$	12,15	12,35	Azelain- und Sebazinsäure $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$
$-\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	27,33	27,77	Sebazinsäurediäthylester $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$
$-\text{CO} \cdot \text{OCH}_3$	19,58	19,90	Sebazinsäuredimethylester $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{CO}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO} \cdot \text{OCH}_3$

Die Y-Werte wurden mit Hilfe der Paraffine $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$ und der Körper $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{Y}$ (Ketone, Oxime, Amide usw.) erhalten.

Y	H_α	H_β	Berechnet nach den Werten von Hexan u.
$-\text{OH}$	4,80	4,85	n-Butylalkohol
$-\text{C}_6\text{H}_5$	43,62	45,20	Propylbenzol
$-\text{COCH}_3$	17,20	17,51	Methylhexylketon
$-\text{CONH}_2$	16,06	16,47	Heptylamid
$-\text{CH}=\text{NOH}$	17,25	17,71	Oenanthaldoxim
$-\text{J}$	24,56	25,59	Cetyljodid
$-\text{OC}_6\text{H}_5$	47,19	48,94	Phenylcetyläther
$-\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3(1,2)$	58,88	61,04	Guajacolcetyläther
$-\text{CO}-$	8,07	8,22	Dipropylketon

Theoretische Werte, berechnet auf Grund dieser Gruppenwerte, zeigen nach Beispielen von Eykman eine weitgehende Uebereinstimmung mit den beobachteten Daten, z. B.:

¹⁾ Die Eykmansche Zusammenstellung enthält ferner die Äquivalente für den nach Cauchy berechneten dispersionsfreien Index.

	$\frac{n_a - 1}{d} \cdot M$	
	gefunden	berechnet
Propylbromid	39,23	39,24
Octylamin	70,49	70,50
Nonylsäure	75,19	75,24
Buttersäureäthylester .	51,60	51,65
Phenylvaleriansäure .	86,68	86,79

Es ist jedoch hinzuzufügen, daß diese sämtlichen Beispiele einmal keine besonderen optischen Komplikationen aufweisen, zum anderen ist gegen die Art der Ableitung einzuwenden, daß stets nur eine einzige Verbindung (für die Gruppe COOH deren zwei) die Werte liefert, während die gewöhnliche Art der Ableitung der Aequivalente für möglichst viele Substanzen die optischen Befunde im Mittel zu vereinigen sucht.

Auch für die neu aufgestellte Interpolationsformel $\frac{n^2 - 1}{n + 0,4} \cdot \frac{M}{d}$ wurden von Eykman in dieser Art einige Aequivalente aufgestellt¹⁾:

	H _α	H _β	A (Cauchy)	H _β - H _α
H ₂	3,69	3,71	3,67	0,020
CH ₂	10,260	10,431	10,052	0,171
CH ₃	12,105	12,285	11,885	0,180

Auf gänzlich anderer Grundlage wie Eykman und damit Landolt, Brühl u. a. beruhen die Refraktionssteren von Schröder²⁾, mit denen dieser die theoretischen Werte zusammenstellt. Er geht von der Beobachtung aus, daß in homologen Reihen die Zusammensetzungs-differenz kein konstanter Wert ist (vgl. hierüber S. 73), z. B.:

		Differenz für CH ₂	
		$\frac{A - 1}{d} \cdot M$	$\frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$
Ameisensäure	CH ₂ O ₂	7,08	4,50
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	7,32	4,59
Propionsäure	C ₃ H ₆ O ₂	7,49	4,71
Buttersäure	C ₄ H ₈ O ₂		

¹⁾ Rec. trav. chim. 15, 52 [1896].

²⁾ Wied. Ann. 15, 636 [1882] und 18, 148 [1883].

		Differenz für O	
		$\frac{A-1}{d} \cdot M$	$\frac{na^2-1}{na^2+2} \cdot \frac{M}{d}$
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	2,51	1,48
minus Acetaldehyd . .	$-C_2H_4O$		
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	2,59	1,49
minus Propylaldehyd .	$-C_3H_6O$		
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	2,61	1,53
minus Butylaldehyd .	$-C_4H_8O$		

Schröder stützt sich auf die von Janowsky ¹⁾ betonte Ansicht, daß die Atomrefractionen der Elemente in ihren Verbindungen in gewissen Grenzen variabel und abhängig von der Qualität und Quantität der im Molekül vorhandenen Atome sei und betont, daß der Einfluß der Elementaratome auf die Molekularrefraction der Verbindungen ein mit dem Atomgewicht wachsender sei (vgl. hierüber Eykman a. a. O.). An Stelle der Gültigkeit der Atomäquivalente stellt Schröder ganz andere Beziehungen zwischen den Elementen auf, die der Tatsache der mit dem Atomgewichte veränderlichen Refraktionswerte Rechnung tragen sollen, und welche er in folgenden Sätzen zusammenfaßt:

1. Das Refraktionsmaß wächst im allgemeinen mit dem Molekulargewicht.

2. In jeder Verbindung hat das Carbonyl $C=O$ den nämlichen Einfluß auf die Molekularrefraction wie die Methylengruppe CH_2 , z. B.:

	R-C=O OH Minus R-CH ₂ . OH	Differenz $\frac{A-1}{d} \cdot M$
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	0,38
Aethylalkohol . . .	C_2H_6O	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0,01
Propylalkohol . . .	C_3H_8O	
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0,05
Butylalkohol	$C_4H_{10}O$	
Isobuttersäure . . .	$C_4H_8O_2$	0,07
Isobutylalkohol . . .	$C_4H_{10}O$	

3. Der Einfluß von O_2 , d. h. der zwei Atome Sauerstoff des Carboxyls einer Säure und der Einfluß von O_2 eines Esters auf die Molekularrefraction ist ganz der nämliche wie der Einfluß der Gruppe CH_2 .

¹⁾ Wiener Akad. Ber. 81, 539 [1880].

		$\frac{A-1}{d} \cdot M$	
Wahrer Wert für .	CH_2		6,84
Ameisensäure . . .	CH_2O_2	13,61	$= 2 \times 6,81$
Essigsäure	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	20,69	$= 3 \times 6,90$
Propionsäure . . .	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	28,01	$= 4 \times 7,00$
Buttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	35,50	$= 5 \times 7,10$
Isovaleriansäure . .	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	43,16	$= 6 \times 7,19$
Capronsäure	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	50,56	$= 7 \times 7,22$
Oenanthsäure . . .	$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	58,19	$= 8 \times 7,27$

4. Die Gruppe H.OH der Alkohole übt den nämlichen Einfluß aus wie die Gruppe CH_2 :

		$\frac{A-1}{d} \cdot M$
Propylalkohol . . .	$\text{C}_3\text{H}_8\text{H.OH}$	28,00
Propionsäure . . .	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	28,01
Butylalkohol . . .	$\text{C}_4\text{H}_8\text{H.OH}$	35,45
Buttersäure	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	35,50

5. Der optische Einfluß des Sauerstoffatoms im Hydroxyl (OH) auf eine Verbindung ist der dritte Teil des Einflusses der Gruppe CH_2 :

	$\frac{n_A-1}{d} \cdot m$
Mittelwert für CH_2 aus den Säuren C_2-C_6	7,49 $= 3 \times 2,50$
„ „ CH_2 aus den Alkokolen	7,06 $= 3 \times 2,35$
„ „ O aus der Differenz der Säuren C_2-C_6 und der entsprechenden Aldehyde und Ketone	2,35

6. Aus dem Zusammenhange der erwähnten Tatsachen folgt, daß in den gesättigten Verbindungen die Atomrefraktionen des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des einwertig verketteten Sauerstoffs einander gleich sind:

Molekular- (Atom-) refraction für	$\frac{A-1}{d} \cdot M$
$\text{CH}_2 = \text{CO} = \text{H.OH}$ $\text{O}' = \frac{1}{3}\text{CH}_2$	7,00 $= 3 \times 2,33$ $1 \times 2,33$
$\text{H.OH} - \text{O}' = \text{H}_2$ H	$2 \times 2,33$ $1 \times 2,33$
$\text{CO} = \text{CH}_2$ $\text{O}'' = \text{H}_2$	$= 7,00 = 3 \times 2,33$ $= 2 \times 2,33$
C	$= 1 \times 2,33$

Nennt man diese Atomrefraktion eine „Refraktionsstere“ oder kurz eine „Stere“, so kommen also dem Kohlenstoff, dem Wasserstoff und dem einwertig verketteten Sauerstoff je eine, dem zweiwertig an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffatom im Carbonyl aber zwei Steren zu (Stereenzahl geschrieben rechts oben vom Element, z. B. $C_8^3H_6^6O_2^3$ für Methylacetat).

7. In den ungesättigten Verbindungen haben die mehrfach untereinander verketteten Kohlenstoffatome die Atomrefraktion C^2 , also die doppelte von derjenigen, welche den einfach verketteten Kohlenstoffatomen zu eigen ist, z. B.:

		Anzahl der Steren	$\frac{A-1}{d} \cdot M$	$\frac{na^2-1}{na^2+2} \cdot \frac{M}{d}$
Aethylalkohol . . .	$C_2^3H_6^5O_1^1H^1$	9	20,81 = $9 \times 2,26$	12,47 = $9 \times 1,386$
Allylalkohol . . .	$C_3^5H_6^5O_1^1H^1$	12	27,09 = $12 \times 2,26$	16,85 = $12 \times 1,404$
Acrolein	$C_3^5H_4^4O_1^2H^2$	11	25,31 = $11 \times 2,30$	16,01 = $11 \times 1,455$
Benzol	$C_6^{12}H_6^6$	18	42,16 = $18 \times 2,34$	25,93 = $18 \times 1,441$
Propargylalkohol .	$C_3^6H_6^6O_1^1H^1$	11		14,88 = $11 \times 1,348$

Ein kurzer Auszug aus der Schröderschen Zusammenstellung des Materials (83 Körper) soll das Ansteigen des Sterenwertes mit wachsendem Molekulargewicht veranschaulichen:

		M.-G.	Stere- zahl	Stere-nwert nach der n^2 -Formel für	
				H_a	H_v
Methylalkohol	$C_1^1H_4^4O_1^1$	32	8	1,360	1,391
Milchsäure	$C_3^3H_6^6O_1^2O_1^1H^1$	86	13	1,468	1,504
Essigsäureanhydrid	$C_4^4H_6^6O_1^1O_1^1O_1^2H^4$	102	15	1,485	1,521
Acetessigester	$C_6^6H_8^8O_1^1O_1^1O_1^2O_1^2H^4$	130	21	1,519	1,559
Citronensäuretriäthylester	$C_{12}^{12}H_{20}^{20}O_1^4O_1^1O_1^2O_1^2O_1^2O_1^2H^6$	276	42	1,582	1,571

Eine praktische Bedeutung ist diesem veränderlichen Refraktionsmaß nicht zuzusprechen. Wenn auch die Möglichkeit besteht, für bestimmte Intervalle des Molekulargewichts die Steren zu einem Mittelwert anzusetzen, so würde hierdurch die Unsicherheit zur Berechnung der theoretischen Werte unverhältnismäßig viel größer werden, als eine solche durch Anwendung der Atomäquivalente auftritt.

In „Refraktionssteren“ zerlegt auch J. Traube¹⁾ die Molekularrefraktion, wobei er jedoch der Stere einen anderen Begriff gibt als Schröder. Er zeigt, daß man zu einem ziemlich konstanten Wert, den

¹⁾ Ber. chem. Ges. 40, 130 und 723 [1907].

Refraktionssteren, gelangt, wenn man die Molekularrefraktion eines Körpers durch die Zahl der in ihm vertretenen Valenzen dividiert, wobei Wasserstoff einwertig, Sauerstoff zweiwertig, Kohlenstoff und Schwefel vierwertig, Stickstoff drei- und fünfwertig auftritt, z. B.:

		Zahl der Valenzen	$\frac{na^2 - 1}{na^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$	Stere
Pentan	C_5H_{12}	32	25,32	0,791
Hexan	C_6H_{14}	38	29,70	0,782
Octan	C_8H_{18}	50	38,95	0,779
Aethylalkohol . . .	C_2H_5O	16	12,71	0,794
Butylalkohol . . .	$C_4H_{10}O$	28	22,01	0,786
Glyzerin	$C_3H_8O_3$	26	20,41	0,785
Propylacetat . . .	$C_5H_{10}O_2$	34	26,83	0,789
Capronitril	$C_6H_{11}N$	38	29,56	0,778

In homologen Reihen nimmt die Sterenzahl mit wachsendem Molekulargewicht ab, was nach Traube dadurch begründet ist, daß z. B. das erste Kohlenstoffatom mehr Raum einnimmt wie die folgenden.

Höhere „Stere“ geben dagegen assoziierte Moleküle; vor allem die Anfangsglieder der homologen Reihen, also:

Methylalkohol	0,816
Acetaldehyd	0,821
Aceton	0,802
Ameisensäure	0,852
Essigsäure	0,808 usw.

Nach der Konstanz der Refraktionsstere für gesättigte organische Körper (mit C, H, O, N u. S) muß der Satz gelten, daß die Atomrefractionen der Elemente in einfachen multiplen Verhältnissen, annähernd wie 1:2:3:4:5 zu einander stehen.

Interessant ist, daß die „Stere“ einen Einfluß der Ringbindung erkennen läßt, indem als Folge der Ringspannung eine Verkleinerung der Stere auftritt, und zwar in ganz besonders starkem Maße beim heterocyclischen Ring:

Hexamethylen	0,766
Paraldehyd	0,772
Tetrahydroterpen . . .	0,765
Dimethylpyrrolidin . .	0,767

Für Körper mit mehrfachen Kohlenstoff- und Stickstoffbindungen ergeben sich für die mehrfachen Bindungen Sonderwerte, deren Inkremente mit wachsender Anzahl der Doppelbindungen ansteigen.

Alle diese Erscheinungen werden von J. Traube in erster Linie zu theoretischen Folgerungen benützt; insoweit wäre jedoch die „Stere“ in Verbindung mit der Molekularrefraktion von praktischer Bedeutung, als

man mit Hilfe der Molekularrefraktion und Steren über die Wertigkeit eines Elementes in einem fraglichen Körper Aufschluß erhalten könnte.

Diese Arbeit über die „Refraktionssteren“ steht in Zusammenhang mit einer älteren, die im Anschluß zu erörtern ist. In ihr gelangt J. Traube auf eine theoretisch interessante Art und Weise zu seinen Atomrefraktionen¹⁾; er benützt zu ihrer Ableitung das „molekulare Schwingungsvolumen“, worunter der Gesamtraum verstanden ist, in dem die Molekel ihre Schwingungen ausführen. Für das molekulare Schwingungsvolumen²⁾ ($V_m = \text{Quotient aus Molekulargewicht und Dichte}$) fand er eine „additive“ Eigenschaft, indem es gleich der Summe der Schwingungsvolumina der Atome ist, vermehrt um die Aetherhülle ($Cov = \text{Covolumen}$), in welchem das Molekül als Ganzes seine Schwingungen ausführt:

$$V_m = \frac{M}{d} = \Sigma_n c + Cov.$$

Durch Kombination des Ausdruckes mit der Lorentz-Lorenzschen Refraktionskonstante erhält Traube eine Funktion, welche unter Benützung der für die einzelnen Elemente bekannten Daten einen konstanten Wert liefert (Beziehung zwischen Schwingungs- und Kernvolumen). Der ausgedehnten Zusammenstellung sind die folgenden Beispiele entnommen (H_α -Linie):

	$\frac{\Sigma_n c}{V_m \frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2}}$
Pentan	3,43
Hexan	3,46
Propylalkohol	3,45
Isocaprinsäure	3,44
Aethylvalerat	3,44
Aceton	3,36
Essigsäureanhydrid	3,36
Menthyläthyläther	3,49

Da die Molekularrefraktion sich aus den Einzelwerten für die Atome summarisch zusammensetzt, so gilt für diese: Die aus Molekulargewicht und Dichte berechneten Schwingungsvolumina der Atome sind gleich den Kernräumen der Atome bzw. den Atomrefraktionen multipliziert mit

¹⁾ Ber. 29, 2732 [1896] und 30, 39 [1897].

²⁾ Ber. 28, 2722, 3293 [1895]; vgl. Traube, Ueber den Raum der Atome, Chem. u. chem.-techn. Vorträge IV, 225.

einer Konstanten $\left(\frac{\Sigma_n C}{V_m \frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2}} \right)$, welche nur mit der Wellenlänge des Lichtes innerhalb enger Grenzen variiert.

Es ist nunmehr möglich, mit Hilfe dieser Konstante (Mittelwert für die n^2 -Formel 3,460, für die n -Formel 2,086 bezogen auf die H_α -Linie) und unter Verwendung der Atomschwingungsvolumina¹⁾ ($C=9,9$, $H=3,1$, $O=5,5$ cc. bei 15°), nämlich durch Division dieser Werte durch die Konstante zu den Atomrefraktionen für Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff direkt zu gelangen, deren Wiedergabe in dieser Form zusammen mit den Brühlschen Vergleichswerten weiter unten erfolgt²⁾. Auch die Atomäquivalente für die Halogene und Stickstoff, ferner Inkremente für die Aethylen- und Acetylenbindung ermittelte Traube unter Benützung obiger Werte.

Wenn diese Konstanten nicht mit den Brühlschen Atomäquivalenten übereinstimmen, so sucht Traube den für die ersteren störenden Einfluß in der Erscheinung der Assoziation, welchen er durch Arbeiten in wäßriger Lösung zu vermeiden meint. Traube glaubt auf Grund dieses Einflusses die Brühlschen Werte korrigieren zu können, welche sich dann in dieser Form seinen Aequivalenten nähern:

Atomrefraktionen für H_α

nach Brühl		dieselben von Traube verbessert	nach Traube
C	2,865	2,68	2,86
H	1,103	0,98	0,90
O''	2,828	1,96	} 1,59
O'	1,506	1,51	
O*	1,655	1,57	
Cl	6,014	6,00	6,07
Br	8,863	8,79	8,80
J	13,808	13,74	13,76
—	1,886	1,49	1,40
=	2,22	1,82	1,59

Wie Traube meint, für den Sauerstoff mit einem einzigen Aequivalent auskommen zu können, einerlei, ob dieser einfach oder doppelt verkettet ist, glaubt er auch, für den Stickstoff³⁾ sich auf zwei Aequivalente beschränken zu können, von denen er das eine für

¹⁾ Ann. 290, 44 [1895].

²⁾ Auch zur Berechnung der Brechungsexponenten ist die Methode anwendbar, siehe Ber. 29, 2788 [1896].

³⁾ Ber. 30, 43 [1898].

Amine, Nitrile und ähnliche Verbindungen zu 2,63 Einheiten für H_α und zu 2,65 für die Linie D ermittelt; die zweite Atomrefraktion mit den entsprechenden Werten 3,75 und 3,77 hätte für Nitro-, Nitroso-, Azokörper, für Oxime, Isocyanate und Ammoniumverbindungen zu gelten. (Ermittelt aus den Molekularrefraktionen mit Hilfe der obigen Atomrefraktionen nach Traube, n^2 -Formel.)

Ganz besonders beim Stickstoff sind die Traubeschen Folgerungen anfechtbar, da diese Mittelwerte aus recht weit von einander liegenden Zahlen ermittelt sind; z. B. enthält die zweite Stickstoffkonstante für H_α Werte wie 3,19 und 4,53. Die Anschauungen von Traube über die Vorzüge seiner Atomäquivalente veranlaßten Brühl zu einer hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zurückweisenden Kritik¹⁾. Interessant sind die Ausführungen jedenfalls, da sie den nach der Theorie erforderlichen Zusammenhang zwischen Molekularvolumen und Lichtbrechung bestätigen.

¹⁾ Z. phys. Chem. 25, 591, Anm. [1898].

Das optische Verhalten der Ringbindung.

1. Die konstitutiven Einflüsse auf Molekularrefraktion und -dispersion.

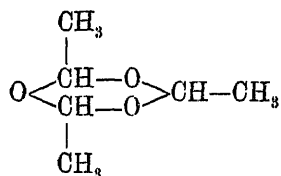
Der ursprünglich weitgefaßte additive Zusammenhang zwischen Molekül und seinen Einzelbestandteilen in bezug auf die Molekularrefraktion erlitt seit den ersten Atomrefraktionen Landolts beständig Abbruch durch Entdeckungen, die konstitutive Einflüsse bei den Atomäquivalenten berücksichtigt wissen wollten. Wir haben beim Kapitel der Atomäquivalente diesen Verlauf verfolgt und gesehen, wie sich als erste Forderung der optische Einfluß von doppelter Bindung, Carbonylbindung wie Aethylenbindung, geltend machte. Diesem ersten Schritte reihten sich weitere an, und die Ergebnisse dessen, was seither die Erkenntnis auf diesem optischen Gebiet gesammelt hat, beruhen ausschließlich in dem verstärkten Betonen konstitutiver Einflüsse. Dieser Kampf zwischen additivem und konstitutivem Charakter zieht sich beständig weiter und hat vorderhand in der Anerkennung der optischen Wirkung von Nebenvalenzen mancher Elemente seinen Höhepunkt erreicht.

Dieses Ringen wird das nun folgende Kapitel zu schildern haben. Vorausgenommen sei aber, daß nicht etwa die beständigen Einbrüche in die additive Behandlung dieser optischen Methode ihre Anwendung entwertet haben. Im Gegenteil, diese Kenntnisse konstitutioneller Einflüsse sind es, welche uns zur Anwendung bei Strukturbestimmungen organischer Körper die besten Dienste leisten, zumal der additive Charakter sich immer noch in höherem Maße erhalten hat, als er, abgesehen von den Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen, irgendeiner der sonstigen physikalischen Hilfsmethoden zukommt. Demgegenüber ist freilich die optische Analysenmethode Landolts längst hinfällig geworden.

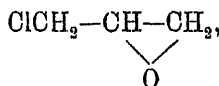
Nachdem man gefunden hatte, daß manche Bindungsverhältnisse sich optisch äußern, und demgemäß Carbonylbindung, Aethylen- und Acetylenbindung zu berücksichtigen sind, galt es zu erforschen, ob solche Einflüsse auch noch in anderer Hinsicht beständen, z. B. ob auch für die Ringbindung irgendwelcher Art ein Inkrement einzusetzen sei.

Auch auf diesem Gebiete gehen die ersten systematischen Untersuchungen auf Brühl¹⁾ zurück.

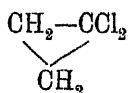
Nach Brühl verhalten sich cyclische Verbindungen, in denen nur einfache Bindungen, also weder Aethylen- noch Acetylenbindungen vorkommen, vollständig entsprechend der Summe der Aequivalente für die vorhandenen Elemente. So liefert der Paraldehyd¹⁾



die Molekularrefraktion 32,40, während sich durch einfache Summation der Aequivalente 32,10 berechnet, $\left(\frac{n-1}{d} \text{ - Formel}\right)$; die aus offenkettensförmigen Verbindungen abgeleiteten Atomrefraktionen müßten in ihrer Summe gegenüber den beobachteten Werten die optische Wirkung der Ringbindung erkennen lassen, falls eine solche vorhanden ist. Weder der Paraldehyd, noch andere zur Prüfung dieser Frage herangezogene ringförmige Körper, z. B. das Epichlorhydrin²⁾



das Dichlortrimethylen³⁾



noch einige Terpene⁴⁾, noch eine Bestimmung am Cyclopentan durch Wislicenus⁵⁾ und die Untersuchungen von Eykman⁶⁾ an gesättigten ringförmigen Stickstoffkörpern, ließen einen besonderen optischen Einfluß erkennen. So kam es, daß Brühl anfänglich der Ringbindung jede optische Wirkung absprach, und dabei hauptsächlich von der Ansicht ausging, daß sich in den Werten für Refraktion und Dispersion in der Hauptsache Einflüsse der Sättigung, dagegen nur sehr untergeordnet solche der Spannung widerspiegeln⁷⁾. Doch hat sich dann in der Folgezeit herausgestellt, daß deutliche Spannungs-

¹⁾ Ann. 203, 143 [1880] und Ber. 24, 656 [1891].

²⁾ Ber. 24, 656 [1891].

³⁾ Ber. 25, 1952 [1892].

⁴⁾ Ber. 25, 151 [1892].

⁵⁾ Ann. 229, 329 [1893].

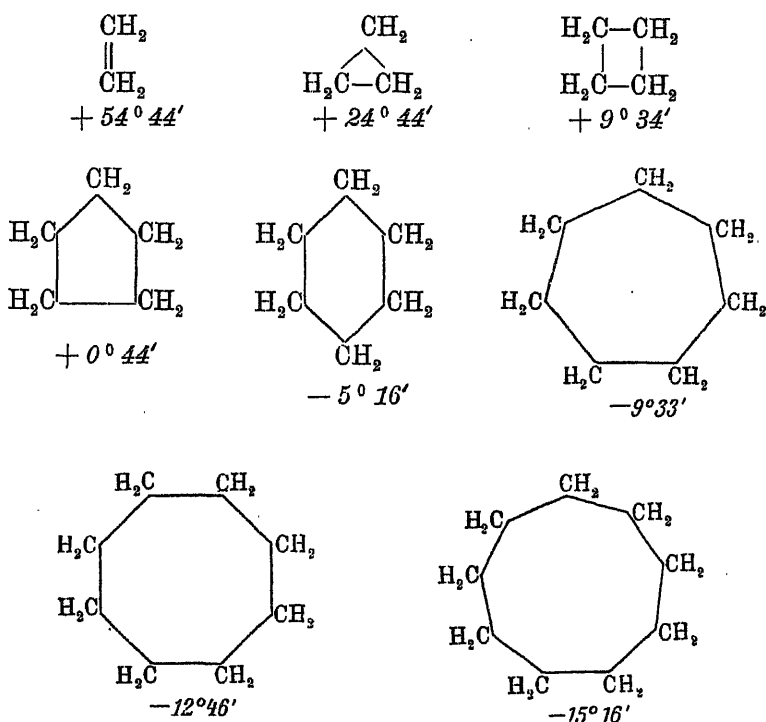
⁶⁾ Ber. 25, 3069 [1892].

⁷⁾ Ber. 25, 2638 [1892].

einflüsse sich bemerkbar machen, wie überhaupt dieser Brühl'sche allgemein ausgesprochene Satz auch in anderer Hinsicht sich nur mit Ausnahmen gültig erwiesen hat.

2. Alicyclische gesättigte Ringe.

Die Reihe der Polymethylenverbindungen wird in erster Linie geeignet sein, um Spannungseinflüsse in optischer Hinsicht zu verfolgen. Bei einer Betrachtung der Ablenkungswinkel der Kohlenstoffvalenzen (Tetraedermodell des Kohlenstoffs) für die Systeme Aethylen bis Cyclononan



ergibt sich ein Nahestehen des Dreiringes ($+ 24^\circ 44'$) zur Aethylenbindung ($+ 54^\circ 44'$). Daß bei dieser letzteren Spannungseinflüsse das Inkrement bedingen, liegt auf der Hand, wenn man die Bedeutung der spezifischen und molekularen Refraktion nach Exner für die Raumerfüllung heranzieht (vgl. S. 19). Die nach diesem Schluß erwartete zu der der Aethylenbildung analoge Wirkung des Dreiringes liegt auch, wie zu zeigen sein wird, tatsächlich vor und dasselbe gilt, wieder entsprechend der verringerten Spannung in verringertem Maße vom Vier- ring:

	Ablenkung der Valenzen um	Inkrement für den Strahl D
Aethylenbindung . .	+ 54° 44'	+ 1,7
Dreiring	+ 24° 44'	+ 0,70 ¹⁾
Vierring	+ 9° 34'	+ 0,46 ¹⁾

Der Fünfring weist eine verschwindend geringe Spannung auf; und in der Tat verhält sich diese Konfiguration allen Erfahrungen nach optisch normal; z. B.

	M _D
Cyclopentan ²⁾ . . .	23,12
Ber. für C ₅ H ₁₀ . . .	23,09

Auch die Spannung im Sechsring ist nach den bisherigen Erfahrungen ohne optischen Einfluß, obwohl der Ablenkungswinkel (−5° 16') im Vergleich zu dem des Vierringes (+9° 34') vielleicht eine untergeordnete optische Wirkung voraussehen ließe:

	M _α	M _D	M _β − M _α	M _γ − M _α
Cyclohexan ³⁾ . . .	27,59	27,72	0,43	0,67
Ber. für C ₆ H ₁₂ . . .	27,59	27,71	0,42	0,69

Dieselbe Analogie ließe für den Siebenring und den Achtring, über deren optisches Verhalten noch keinerlei Sicherheit besteht, dagegen schon deutliche Minderbeträge für die Molekularrefraktion erwarten. Die wenigen vorhandenen Angaben über diese Systeme, wie z. B. solche der folgenden Zusammenstellung, würden angenähert der Voraussetzung entsprechen:

	M _D		Differenz
	gef.	ber.	
Cyclopentan ²⁾ . .	23,12	23,09	+ 0,03
Cyclohexan ²⁾ . .	27,70	27,71	− 0,01
Cycloheptan ⁴⁾ . .	32,22	32,33	− 0,11
Cyclooctan ⁵⁾ . .	36,50	36,94	− 0,34

¹⁾ Vgl. S. 137 und S. 141.

²⁾ Willstätter und Bruce, Ber. 40, 3979 [1907].

³⁾ Eigene Untersuchung.

⁴⁾ Willstätter und Kametka, Ber. 41, 1480 [1908].

⁵⁾ Willstätter und Waser, Ber. 43, 1176 [1910]. Sämtliche Daten sind mit genauem Molekulargewicht und den neuen Atomrefraktionen berechnet.

Im Einklang damit wäre für den Neunring eine bereits beträchtliche Depression zu erwarten; wenn die Untersuchung von Zelinsky¹⁾ am Cyclononan das Gegenteil, nämlich eine bedeutende Exaltation, beobachtete (M_D gef. 42,42, ber. 41,56, Diff. + 0,86), so liegt dies mit Sicherheit an einem nicht einheitlichen Präparate, auf dessen unstimmmige physikalische Daten bereits Willstätter und Bruce hingewiesen haben.

Ansichten von Eykman. Einen abweichenden Standpunkt gegenüber diesen Ausführungen nimmt Eykman²⁾ ein, nach dem sich eine Ringbindung stets refraktometrisch äußert. Deutlich geschieht dies allerdings nur, wenn man die Gladstone-Dalesche oder Eykmansche Formel den Berechnungen zugrunde legt, während die Lorentz-Lorenzsche Formulierung — wie die folgenden Zahlen zeigen sollen — von einem solchen Einflusse kein richtiges Bild geben³⁾:

Wert für H_2	$\frac{n-1}{d} \cdot M$		$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$		$\frac{n^2-1}{n+0,4} \cdot \frac{M}{d}$	
	H_a	$H_\gamma - H_a$	H_a	$H_\gamma - H_a$	H_a	$H_\gamma - H_a$
Berechnet aus Polymethylenkörpern .	3,03	0,07	2,20	0,06	4,41	0,10
Berechnet aus der Differenz Paraffine — CH_2 -Gruppe . .	2,14	0,03	2,12	0,05	3,73	0,065

Nach Eykman soll ferner beim Sechsring die Substitution durch Methylgruppen eine Erhöhung für Refraktion und Dispersion eintreten lassen⁴⁾; eine solche in allerdings geringem Maße ist für die Refraktion auch bei der Berechnung nach der n^2 -Formel gegenüber den theoretischen Werten bemerkbar, für die Dispersion dagegen jedenfalls nicht deutlich:

	H_a	$H_\beta - H_a$	$H_\gamma - H_a$
Methylcyclohexan (Eykman) .	32,33	+ 0,51	+ 0,80
Berechnet für C_7H_{14}	32,19	+ 0,50	+ 0,80
	+ 0,14	+ 0,01	$\pm 0,00$

¹⁾ Ber. 40, 3277 [1907].

²⁾ Chem. Weekblad, 3, 685, 701 [1906]; 4, 31 [1907]; 6, 690 [1907]; 8, 651 [1911].



³⁾ Diese Differenzen sind nur an einem kleinen Material beobachtet.

⁴⁾ Wenn Eykman diese Erscheinung mit der Erhöhung der substituierten Benzole gegenüber dem Stammkörper vergleicht, so treten dem die auf S. 109 gegebenen Ausführungen von selbst entgegen.

	H_α	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
1,3-Dimethylcyclohexan . . .	37,04	0,59	0,98
Berechnet für C_8H_{16} . . .	36,78	0,57	0,91
	+ 0,26	+ 0,02	+ 0,02

Der Isopropylgruppe als Substituent soll dagegen kein derartiger Einfluß zukommen.

Die Erhöhung durch substituierte Methylgruppen findet nach Eykman beim Fünfring nicht statt, eher ist eine Verringerung der Werte bemerkbar; durch den Vergleich mit den neuen theoretischen Werten bestätigt sich dies nicht; z. B.:

	H_α	$H_\beta - H_\alpha$	$H_\gamma - H_\alpha$
Hydrocampholen 	41,44	0,64	1,01
Berechnet für C_9H_{18} . . .	41,38	0,64	1,03
	+ 0,06	$\pm 0,00$	- 0,02
Hydrolaurolen 	36,90	0,58	0,91
Berechnet für C_9H_{18} . . .	36,78	0,57	0,91
	+ 0,12	+ 0,01	$\pm 0,00$

In Anbetracht dessen, daß auch bei den substituierten Sechsringen die Abweichungen gegenüber den theoretischen Werten bald positiv, bald negativ ausfallen:

	M_α
1,2-Dimethylcyclohexan	+ 0,09
1,4-	+ 0,32
1,2,4-Trimethylcyclohexan	- 0,08
1,3,5- " "	+ 0,31

liegt es nahe, bis auf weitere Bestätigung den Grund zu diesen Anomalien in der mangelnden Einheitlichkeit des wenig ausgedehnten Materials zu suchen.

3. Die Sonderstellung der Drei- und Vierringe.

Dreiring. Bei der Untersuchung des Dichlortrimethylens hatte Brühl¹⁾ zwischen gefundenen und berechneten Refraktionswerten die immerhin auffällige Differenz von + 0,5 Einheiten bemerkt, deren Ursachen er auf den Einfluß der beiden Chloratome schob, dagegen dem Dreiring eine optische Wirkung, wie oben bereits erwähnt, absprach.

In einer Arbeit über die Konstitution des Thujens kam Tschugajeff²⁾ zur Ueberzeugung, daß in diesem Terpen ein Dreiring vorhanden sei, und daß dieser Dreiring einen merklichen optischen Einfluß ausübe, wie ein solcher sich auch in den folgenden von ihm zusammengestellten Verbindungen verrät:

		Differenz der beobachteten u. berechneten Werte für M_D
Trimethylencarbonsäure (Brühl)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH-COOH}$	+ 0,56
1,1-Dimethyltrimethylen (Gustavson und Popper)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$	+ 0,72
Dichlortrimethylen (Brühl)	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CCl}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	+ 0,48
Caron (Brühl)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CO-CH} \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \diagdown \text{CH} \end{array} \end{array}$	+ 0,88
Im Mittel		+ 0,66

Dieselben Ueberschüsse zeigten die hinsichtlich ihrer Struktur festzulegenden, von Tschugajeff untersuchten Thujenkörper:

¹⁾ Ber. 25, 1952 [1892]; vgl. S. 84.

²⁾ Ber. 33, 3122 [1900].

		Differenz der beobachteten u. berechneten Werte für M_D
Thujon	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}-\text{CH} \diagdown \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \text{CO} \end{array} $	+ 0,67
Thujylalkohol	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}-\text{CH} \diagdown \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \text{CH} \cdot \text{OH} \end{array} $	+ 0,65
Thujylmethyläther	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}-\text{CH} \diagdown \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \text{CH} \cdot \text{OCH}_3 \end{array} $	+ 0,73
Thujen (α)	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}-\text{C} \diagdown \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} = \text{CH} \end{array} $	+ 0,67
Thujylamin (Wallach) . . .	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}-\text{CH} \diagdown \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \end{array} $	+ 0,61
Thujylamin (Semmler) . . .	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \diagup \text{CH}-\text{CH} \diagdown \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_7 \end{array} \text{CH} \cdot \text{NH}_2 \end{array} $	+ 0,67
Im Mittel		+ 0,67

Dem hinsichtlich der Spannungsverhältnisse im Molekül der Aethylenbindung nahestehenden Dreiring kommt hiernach ein besonderes Inkrement zu, dessen Höhe für die Refraktion und bezogen auf den Strahl D Tschugajeff zu 0,67 Einheiten bestimmte¹⁾).

¹⁾ Wenn Zelinsky und Zelikow (Ber. 34, 2857 [1901]) für das Trimethyl-1,1,2-trimethylen $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ und das Trimethyl-1,2,3-trimethylen $\text{CH}_3-\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$ Ueberschüsse von 1,2-Einheiten finden, so kann deren Höhe nur durch ungenügende Reinheit der untersuchten Präparate bedingt gewesen sein.

Vierring. Daß auch das System des Vierringes optisch nicht wirkungslos ist, war zuerst Wallach¹⁾ aufgefallen, der auf die stets auftretenden Differenzen von beobachteten und berechneten Werten bei den refraktometrischen Untersuchungen von Pinen aufmerksam machte. Er wies darauf hin, daß in einer Brühlschen Zusammenstellung²⁾ von Untersuchungen am d-Pinen durch Gladstone, Gladstone und Dale, Flawitzky, Kanonnikoff und Flawitzky, sowie durch Riban für den Strahl H_α als Minimum des Ueberschusses 0,42 Einheiten, als Maximum 0,64 Einheiten auftreten. Auf Grund dieser und eigener Beobachtungen konstatiert Wallach einen Refraktionüberschuß von 0,4 Einheiten, der auf Rechnung der optischen Wirksamkeit des Vierringes zu setzen sei.

Hatte Brühl³⁾ derartige Mehrbeträge beim l-Pinen (Terebenthen) früher als durch Beimengungen eines Terpens $C_{10}H_{16}\sqrt{2}$ veranlaßt angesehen, so erklärte er auf Grund weiterer Beobachtungen an diesem Terpen

Temperatur	Differenz	
	beobachtet M_α	berechnet M_D
23,5°	+ 0,54	+ 0,35
24,1°	+ 0,54	+ 0,36
53,2°	+ 0,72	+ 0,55
61,4°	+ 0,72	+ 0,54

diese Mehrbeträge ebenfalls durch Einflüsse der Atomkonfiguration (Vierring) entstanden. — Auf diesen optischen Einfluß des Drei- und Vierrings ist an späterer Stelle nochmals zurückzukommen (S. 135).

4. Alicyclische ungesättigte Körper.

Auch im Ring ungesättigte Polymethylenverbindungen lassen ebenso wie die entsprechenden gesättigten Systeme keinerlei Wirkung des Ringschlusses erkennen, wofür als Belege die folgenden von Auwers und Ellinger⁴⁾ untersuchten Alkyl-1-cyclohexene ($R-\text{cyclohexene}$) dienen sollen⁵⁾:

¹⁾ Lieb. Ann. 252, 140 [1889].

²⁾ Ber. 21, 148 [1888].

³⁾ Ber. 25, 151 [1892].

⁴⁾ Ann. 887, 221 [1912].

⁵⁾ Merkwürdigerweise ergibt die Untersuchung des Tetrahydrobenzols regelmäßig einen Minderertrag für die Refraktion, der sich in seiner Höhe um die Fehlergrenze herum bewegt. Derartige zahlenmäßig meist sehr geringe Anomalien werden bei cyclischen Körpern ab und zu beobachtet.

	Methyl-1-cyclohexen	Aethyl-1-cyclohexen	Isopropyl-1-cyclohexen
M_D gefunden . . .	31,84	36,38	41,07
„ berechnet . . .	31,86	36,48	41,09
$M_p - M_a$ gefunden .	0,94	1,10	1,19
„ berechnet .	0,94	1,06	1,17

Dagegen kommt der in den Ring eingreifenden Aethylenbindung, der sogenannten „semicyclischen“ (exocyclischen) Doppelbindung (z. B. $\text{Cyclohexen} = \text{CH}_2$) eine Sonderstellung hinsichtlich des Refraktionsvermögens zu, wie Wallach ¹⁾ in den stets erhöhten Refraktionsdaten an den folgenden Körpern beobachtete:

	M_D Differenz zwischen beobachteten und berechneten Werten
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$	+ 0,24
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 < \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 < \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$	+ 0,32
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$	+ 0,21
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 < \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 - \text{CH} < \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$	+ 0,27
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 < \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 < \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$	+ 0,52
$\text{CH}_3 - \text{CH} < \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{C} = \text{CH}_2$	+ 0,50

Während das verhältnismäßig kleine Material Wallach die Sonderstellung der semicyclischen Doppelbindung nur als Vermutung aussprechen ließ, wonach ihr für den Strahl D ca. 2,05 Einheiten als Inkrement zukäme, konnte derselbe Forscher später ²⁾ an einem weit umfangreicheren Material nachweisen, daß diese Erscheinung tatsächlich gesetzmäßig auftritt ³⁾. Das Mittel aus Beobachtungen an 12 Körpern lieferte ihm als Mehrwert der semicyclischen Doppelbindung gegenüber dem Betrag der Aethylenbindung 0,5 Einheiten, die als Sonderinkrement dieser Konfiguration anzusehen sind.

¹⁾ Ann. 347, 319 [1906].

²⁾ Ann. 360, 37 [1908].

³⁾ Dieses Material ist S. 144/145 zusammengestellt.

Auch die Betrachtung der semicyclischen Doppelbindung ist von neueren Gesichtspunkten aus an späterer Stelle wieder aufzunehmen (S. 141).

5. Heterocyclische Ringe.

A. Gesättigte Systeme.

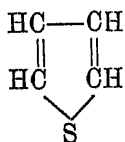
Eine größere Reihe heterocyclischer gesättigter Stickstoffverbindungen wurde von Eykman¹⁾ untersucht, dessen Material die folgenden Beispiele entnommen sind:

		M _α		M _β - M _α	
		gef.	ber.	gef.	ber.
Piperidin	$\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$	26,60	26,56	0,45	0,46
Methyl-α-Pyrrolidin . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \quad \diagup \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \quad \text{N} - \text{CH}_3 \end{array}$	31,62	31,49	0,57	0,58
Methyl-α-Pipecolin . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{N} - \text{CH}_3 \end{array}$	36,10	36,08	0,65	0,65

Die Beispiele zeigen, daß im heterocyclischen gesättigten System keine optische Wirksamkeit des Ringes zu beobachten ist.

B. Ungesättigte heterocyclische Systeme.

Bei der refraktometrischen Untersuchung des Thiophens



machten Nasini und Scala²⁾ eine merkwürdige Beobachtung: Sie fanden für die Refraktion wie Dispersion dieses Körpers einen Minderbetrag, wenn sie bei der Berechnung auf die Formel $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}\sqrt{2}$ das für den einfach gebundenen Schwefel ermittelte Äquivalent einsetzen:

¹⁾ Ber. chem. Ges. 25, 3069 [1892]. Berechnet mit genauem Molekulargewicht und den neuen Atomrefractionen.

²⁾ Rend. Linc. (4) 1, 617 [1886].

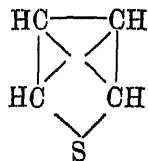
	M_a	Differenz
Gefunden (n^2 -Formel)	24,19	
Berechnet nach Brühl	25,51	- 1,34

Nasini und Carrara¹⁾ verfolgten sodann diese auffallende Erscheinung bei anderen derartigen Körpern mit einem Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome als Ringglied²⁾ und fanden für sämtliche dieser Körper die gleiche Tatsache bestätigt:

		M_a		Differenz
		gef. n^2 -Formel	ber.	
Furan	C_4H_4O	18,42	19,22	- 0,80
1-4-Dimethylfuran	C_6H_8O	28,01	28,34	- 0,33
Thiophen (Nasini u. Scala)	C_4H_4S	24,18	25,51	- 1,34
(Knops)		24,18	25,51	- 1,39
1-4 Dimethylthiophen	C_6H_8S	34,02	34,63	- 0,61
Pyrrol	C_4H_5N	20,54	21,39	- 0,85
1-4-Dimethylpyrrol	C_6H_9N	29,90	30,58	- 0,68

Die Höhe der Minderbeträge wechselt je nach dem Ringglied (O, S oder N) und wird bei den homologen Körpern gegenüber den Stammkörpern bedeutend abgeschwächt.

Legt man den Körpern Formeln mit zentrischen Bindungen, z. B.



zugrunde, so resultieren unmotiviert Ueberschüsse der beobachteten Werte gegenüber den berechneten Zahlen:

	M_a gef.	M_a ber.	Differenz
Furan . .	18,42	15,55	+ 2,87
Thiophen .	24,18	21,84	+ 2,34
Pyrrol . .	20,54	17,72	+ 2,82

Nasini und Carrara versuchen die Erklärung dieser merkwürdigen optischen Depression bei ungesättigten heterocyclischen

¹⁾ Gazz. chim. ital. 24, I, 256 [1894]; Z. phys. Chem. 17, 539 [1895]; ferner Nasini u. Carrara, Sul potere rifrangente dell' ossigeno, dello zolfo e dell' azoto nei nuclei eterociclici. Venezia 1894.

²⁾ Die Zusammenstellung von Nasini u. Carrara enthält u. a. auch Pyridin-, Chinolin- und Pyrazolverbindungen.

Körpern durch die Annahme einer Zersplitterung der doppelten Bindung nach dem Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom hin.

Die Frage nach dem optischen Verhalten dieser heterocyclischen Körper wird noch an anderer Stelle im Zusammenhang mit weiteren Punkten zu berühren sein (S. 159); doch sei bereits hier erwähnt, daß eine befriedigende Lösung dieser merkwürdigen Erscheinung bisher noch nicht geglückt ist¹⁾.

¹⁾ Die Versuche, einerseits Sonderwerte für Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff, anderseits solche für die Aethylenbindungen in die heterocyclischen Körper einzusetzen, bieten natürlicherweise keinen Fortschritt, zumal — wie die obige Zusammenstellung zeigt — die Substitutionsprodukte dieser heterocyclischen Körper ganz andere optische Erscheinungen wie der Stammkörper zeigen, z. B. Dimethylfuran und Furan.

Die spektrochemischen Wirkungen von sich gegenseitig beeinflussenden Gruppen.

1. Die optische Sonderstellung von benachbart stehenden Doppelbindungen.

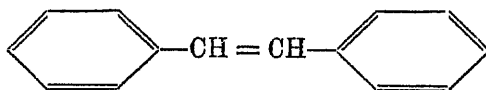
War bisher nur die Rede gewesen von den Einzelwirkungen der Elemente nebst den Einflüssen gewisser Bindungsarten, die beide, wenn auch im erweiterten Sinne, der Molekularrefraktion und -dispersion als additive Größen Rechnung tragen, so hat sich hieran die Behandlung der spektrochemischen Wirkung von Gruppen aufeinander anzuschließen, welch konstitutives Moment, wie zu zeigen sein wird, die wertvolle Ergänzung des schon betonten additiven Charakters bildet.

Die Landoltschen Atomäquivalente hatten einer großen Anzahl Körper nicht entsprochen; daß diese Unstimmigkeit bei den aromatischen Körpern ebenso wie bei olefinischen auftrat, hatte Brühl zur Entdeckung des optischen Einflusses der mehrfachen Bindungen geführt. Nichtsdestoweniger existierten jedoch Körpergruppen, deren Molekularrefractionen auch bei optischer Berücksichtigung der mehrfachen Bindungen nicht mit den theoretischen Werten übereinstimmten. Vor allem waren es Systeme mit kondensierten Benzolkernen, für die solches zutraf; wie bei derartigen kondensierten Systemen der Wert für Kohlenstoff wächst, geht schon aus älteren Gladstoneschen Beobachtungen hervor, die allerdings zum Teil in Lösung angestellt sind. Er fand:

$\frac{n_D - 1}{d} \cdot M$ (Sonnenlinie)	Benzol bis Xylol	Naphtalin	Phenanthren	Stilben	Pyren
	C_6H_6 C_8H_{10}	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{10}$	$C_{14}H_{12}$	$C_{16}H_{10}$
Kohlenstoff	6,0—6,1	6,5	6,8	7,0	7,1

gegenüber dem normalen Kohlenstoffwert von 5,0 Einheiten.

Diese Ausnahmestellung sollte nach Gladstones anfänglicher Ansicht darauf beruhen, daß dem Kohlenstoff bedeutend erhöhte Äquivalente zukommen, wenn seine sämtlichen Valenzen wieder an Kohlenstoff geknüpft sind, eine Ansicht, die sich jedoch als unhaltbar erwies (S. 45). Dagegen entwickelte Gladstone in einer zweiten, später ausgesprochenen Vermutung über diese Anomalie etwas sehr Richtiges: er meinte, es könnten die direkt mit dem Benzolkern verknüpften Doppelbindungen, wie eine solche Kombination z. B. im Stilben auftritt,



die Ursache dieser erhöhten Werte sein. Verfolgt hat Gladstone¹⁾ diesen Gedanken jedoch nicht; im Gegenteil scheint er später wieder davon abgekommen zu sein.

Auf derartige Beobachtungen an Körpern, deren Refraktionsdaten absolut nicht mit den berechneten Werten stimmen wollten, stießen im Anschlusse an Gladstones Beobachtungen Nasini und Bernheiner²⁾ bei gewissen aromatischen Körpern, vorwiegend Naphtalinderivaten; allen diesen Körpern sind Ueberschüsse über die berechneten Zahlen in wechselnder Höhe eigentümlich:

	Formel	M _α		Differenz
		gef. n ^a Formel	ber.	
Naphtalin	C ₁₀ H ₈	43,98	42,02	+ 1,91
Dimethylnaphtalin	C ₁₂ H ₁₀	53,23	51,14	+ 2,09
Bromnaphtalin	C ₁₀ H ₇ Br	50,78	49,98	+ 0,80
α-Naphtol	C ₁₀ H ₈ O	45,69	43,60	+ 2,09
Methyl-α-Naphtol	C ₁₁ H ₁₀ O	50,27	48,16	+ 2,11
Propyl-α-Naphtol	C ₁₃ H ₁₄ O	59,06	57,28	+ 1,78
Styrol	C ₈ H ₈	35,85	35,28	+ 0,57
Zimtalkohol	C ₉ H ₁₀ O	42,45	41,42	+ 1,03
Anethol	C ₁₀ H ₁₂ O	47,97	45,98	+ 1,99

Den Grund dafür, daß augenscheinlich hier wie in ähnlichen Fällen die Atomäquivalente versagten, suchte man in dem starken Zerstreuungsvermögen, das allen diesen Körpern eigentümlich ist. Es sollten ja nach der allgemeinen, besonders von Brühl³⁾ betonten Ansicht die Atomäquivalente nur für Körper von nicht zu großer Dispersion Gültigkeit haben, da ein zu großes Dispersionsvermögen in dieser Beziehung einen störenden Einfluß ausübt. Dabei wurde nach dieser Theorie jeder Zusammenhang zwischen den Erscheinungen der Refraktion und Dispersion verneint (S. 28).

Gegen die Auffassung, daß nur das starke Zerstreuungsvermögen der Körper diese Unstimmigkeiten gegenüber den berechneten Werten veranlaßte, wendete sich entschieden Nasini. Er vertrat im Gegenteil die Ansicht, daß das Zerstreuungsvermögen einer Verbindung in direkter Beziehung zur Refraktion und zur Konstitution des Körpers stehe. Wenn für gewisse Körpergruppen die Summe der Atomäquivalente nicht mit

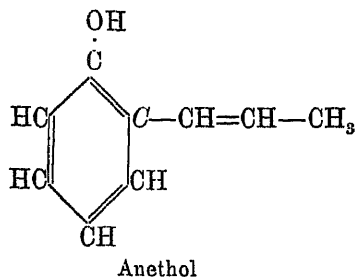
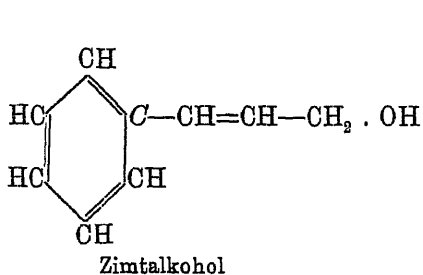
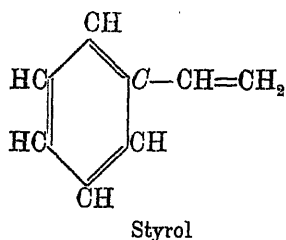
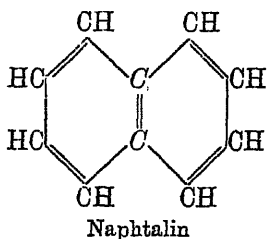
¹⁾ Proc. 32, 327 [1881]; Phil. Mag (5) 11, 54 [1881]; Journ. chem. soc. 45, 241 [1884].

²⁾ Rend. Linc. [3] 8, 162, 1884; Gazz. chim. ital. 15, 85 [1885].

³⁾ Vgl. z. B. Ann. 235, 32 [1886].

den gefundenen Werten in Uebereinstimmung gebracht werden könne, so seien besondere Gründe an dieser nicht allgemeinen Anwendbarkeit der Aequivalente schuld. Ferner zeigt er, daß auch die von Brühl vorgeschlagene Dispersionsgrenze, bis zu welcher gefundene und berechnete Refraktionszahlen sich decken sollten, das Zerstreuungsvermögen des Zimtalkohols, tatsächlich kein irgendwie brauchbares Maß abgibt; denn auch Körper mit sehr viel geringerem Zerstreuungsvermögen als der Zimtalkohol liefern Refraktionswerte, welche die berechneten Zahlen stark übersteigen ¹⁾.

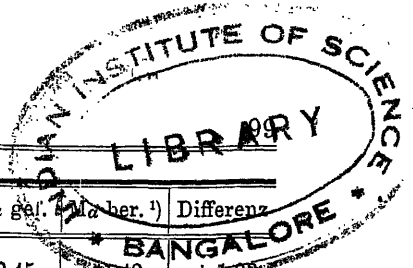
Die Resultate seiner Untersuchungen an Naphtalin, Styrol, Zimtalkohol usw. führten Nasini ²⁾ auf die von Gladstone ausgesprochene Ansicht zurück, daß der Grund zu den erhöhten Werten in der Nachbarschaft der Doppelbindungen zum Benzolkern läge; und in der Tat konnte er zeigen, wie dies auf sämtliche von ihm untersuchten Substanzen mit erhöhten Werten zutrifft:



Noch deutlicher wird diese Erscheinung durch eine Zusammenstellung von Isomerenpaaren, wo einmal die Doppelbindung dem Kern benachbart ist, das andere Mal entfernter steht:

¹⁾ Es wäre vielleicht besonders darauf aufmerksam zu machen, wie richtig diese Nasinische Ansicht Tatsachen beurteilte, die erst einige Jahre später auf Grund der Eykmanschen Daten zur allgemeinen Annahme gelangten.

²⁾ Rend. Linc. [4] 1, 78 1885.



		Ma. gef.	Ma. ber. ¹⁾	Differenz
Zimtalkohol	$C_6H_5-CH=CH-CH_2OH$	42,45	41,42	+1,03
Phenylallyläther . .	$C_6H_5 \cdot O-CH_2-CH=CH_2$	41,28	41,42	-0,09
Anethol	$OH-C_6H_4-CH=CH-CH_3$	47,97	45,98	+1,99
p-Kresolallyläther . .	$CH_3-C_6H_4 \cdot O-CH_2-CH=CH_2$	45,98	45,98	$\pm 0,00$

Nasini kommt hier schon zum klaren Urteil, daß die erhöhten Werte durch die Nachbarschaft der doppelten Bindung zum Benzolkern bedingt seien. Diese Tatsache wurde dann auch durch die von Eykman ²⁾ durchgeführte Untersuchung an einer größeren Reihe von isomeren Allyl- und Propenylbenzolen bestätigt.

Während die Allylverbindungen $C_6H_5-CH_2-CH=CH_2$ mit den berechneten Werten angenähert übereinstimmen, werden diese Zahlen durch die Daten der Propenylkörper $C_6H_5-CH=CH-CH_3$ beträchtlich übertroffen:

		$\frac{nd^2-1}{nd^2+2} \cdot \frac{M}{d}$		Differenz
		gef.	ber.	
Eugenol . .	$(OH)(OCH_3)-C_6H_3-CH_2-CH=CH_2$	48,3	47,7	+0,6
Isoeugenol .	$(OH)(OCH_3)-C_6H_3-CH=CH-CH_3$	49,3	47,7	+1,6
Safrol . . .	$[(CH_2)_2O_2]-C_6H_3-CH_2-CH=CH_2$	45,9	45,8	+0,1
Isosafrol . .	$[(CH_2)_2O_2]-C_6H_3-CH=CH-CH_3$	47,6	45,8	+1,8
Apiol . . .	$[(CH_2)_2O_2](OCH_3)_2-C_6H_2-CH_2-CH=CH_2$	59,0	58,6	+0,4
Isoapiol . .	$[(CH_2)_2O_2](OCH_3)_2-C_6H_2-CH=CH-CH_3$	60,9	58,6	+2,3

Daß der Grund erhöhter Refraktionswerte tatsächlich nicht durch die Nachbarstellung einer ungesättigten Gruppe zum Benzolkern als charakteristischen Komplex, sondern allgemein durch die Nachbarschaft einer solchen zu einer anderen ungesättigten Gruppe bedingt ist — und hiervon bedeutet ja der Benzolkern in der Kekulé'schen Formulierung nur einen Spezialfall — zeigte dann Brühl ³⁾ anlässlich der letzten Aufstellung seiner Aequivalente. Unter seinem Material zur Ableitung des Inkrementes für die Aethylenbindung hebt er einige Körper mit besonders starkem Refraktions- und Dispersionsvermögen hervor:

¹⁾ Der Unterschied zwischen Hydroxyl- und Aethersauerstoff ist bei diesen älteren Aequivalenten noch nicht berücksichtigt.

²⁾ Ber. 22, 2786 [1889]; 23, 855 [1890].

³⁾ Z. phys. Chem. 7, 140 [1891].

		Inkrement für $\sqrt{\epsilon}$	
		H_α	$H_\gamma - H_\alpha$
Acrolein ¹⁾	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	2,17 ²⁾	0,88
Crotonsäureäthylester .	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ OC_2H_5	1,89	0,82
Methacrylsäure	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ CH_3 OH	2,28	0,41
Aequivalent f. $\sqrt{\epsilon}$ n. Brühl		1,86	0,28

Die in der Tabelle wiedergegebenen Dispersionsangaben weisen schon darauf hin, daß inzwischen auch Brühl seinen Standpunkt hinsichtlich der Dispersion geändert hatte³⁾, und in ihr nunmehr eine wertvolle Ergänzung der Refraktionsangaben sah, ganz besonders geeignet, strukturelle Einflüsse auszudrücken. Es werden in der Tat die Dispersionswerte gegenüber den Refraktionsdaten durch eine solche Nachbarstellung von ungesättigten Bindungen prozentual ganz besonders beeinflusst, wie folgende Brühlsche Daten zeigen sollen:

	M_α		Differenz	$M_\gamma - M_\alpha$		Differenz	Prozent
	gef.	ber.		gef.	ber.		
Styrol	35,98	34,98	+ 1,00	2,10	1,52	+ 0,58	38
Zimtaldehyd	43,51	39,78	+ 3,73	4,17	1,65	+ 2,52	153
Zimtsäureäthylester	53,62	50,58	+ 3,04	3,82	1,88	+ 1,96	104

Erst die klare Erkenntnis dessen, daß auch die gegenseitige Lage der Doppelbindungen sich optisch äußert, hat der Molekularrefraktion und -dispersion die Rolle ermöglicht, die sie heute als konstitutionelles Hilfsmittel spielt, da sich nun auf Grund der optischen Daten Isomerieverhältnisse aufklären lassen, die auf rein chemischem Wege zu beleuchten oft sehr schwer fällt. Für derartige benachbarte ungesättigte Gruppen gebraucht man zumeist die Bezeichnung „konjugierte Doppelbindungen“. Konjugierte Systeme liefern allgemein optisch „anomale“ Werte, das sind Refraktions- und Dispersionsdaten, die

¹⁾ Hier wie im folgenden wird die Nachbarstellung mehrfacher Bindungen, soweit eine solche zu betonen ist, in der Schreibweise dadurch verdeutlicht, daß die mittelständigen Kohlenstoffatome durch kursiven Druck hervorgehoben werden.

²⁾ Die Refraktionszahlen für Acrolein und Methacrylsäure wie auch sämtliche Dispersionswerte übertreffen das mittlere Inkrement (H_α 1,86, $H_\gamma - H_\alpha$ 0,28) beträchtlich, trotzdem Brühl diese Körper, vor allem den Crotonsäureäthylester, in polymerisiertem Zustande untersuchte.

³⁾ Vgl. Z. phys. Chem. 7, 40 [1891].

gegenüber der Summe der Atomäquivalente nebst Inkrementen eine Abweichung ergeben, welche außerhalb der Fehlergrenze fällt, wogegen für optisch normale Verbindungen beobachtete und berechnete Werte zusammenfallen.

Unter Berücksichtigung der Lage der Doppelbindungen sind dreierlei Fälle möglich:

		Doppelte Bindungen
1. Konjugiertes System	$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$	getrennt durch eine einfache Bindung
2. Isoliertes „	$-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-$	getrennt durch mindestens zwei einfache Bindungen
3. Kumuliertes „	$-\text{C}=\text{C}=\text{C}-$	direkt aneinanderstoßend ¹⁾

Von ihnen liefert nur Fall 1 optisch anomale Werte, z. B.:

		M_a	M_D	$M_D - M_a$
1. Diallyl . . .	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	28,80	28,99	1,00
2. Isodiallyl . .	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	30,33	30,64	1,57
Berechnet ²⁾ [E] für	$\text{C}_6\text{H}_{10/2}$	28,77	28,97	1,03
3. Valerylen . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} > \text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$	24,19	24,34	0,88
Berechnet (E) für	$\text{C}_5\text{H}_8/2$	24,32	24,33	0,94

Derartige Ueberschüsse der gefundenen Refraktions- und Dispersionswerte über die berechneten Zahlen werden von Brühl als „Exaltationen“ bezeichnet; es beträgt z. B. die Exaltation des Isodiallyls (vgl. obige Tabelle) für die Refraktion 1,67 (D), für die Dispersion 0,54 Einheiten. Derartige Exaltationen wurden, wie erwähnt, zuerst an aromatischen Körpern beobachtet, und die Erscheinungen bei dieser Gruppe waren es auch, bei denen das Studium über „konjugierte Doppelbindungen“ einsetzte. Es wird jedoch nötig sein, erst einen Blick auf die Spektrochemie des Benzolkernes zu werfen, bevor sich die „optischen Wirkungen aneinander stoßender (konjugierter) ungesättigter Atomgruppen“³⁾ im Zusammenhange behandeln lassen.

¹⁾ Die Bezeichnungen wurden von Brühl gebraucht, vgl. Ber. 40, 878 [1907].

²⁾ Durch den Buchstaben E soll bezeichnet werden, daß die Äquivalente nach Eisenlohr zur Berechnung angewandt wurden, während ein zugesetztes B auf die Atomrefraktionen nach Brühl hindeutet.

³⁾ Unter diesem Titel behandelt eine Brühlsche Zusammenfassung die bekannten spektrochemischen Gesetzmäßigkeiten. Ber. 40, 878, 1153 [1907] (S. 110).

2. Refraktions- und Dispersionerscheinungen des Benzolkerns.

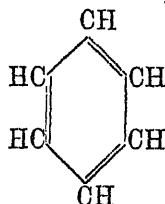
Wir haben gesehen, wie seit Gladstones Untersuchungen bekannt war, daß sich für die ganze Gruppe der aromatischen Körper Molekularrefraktion und -dispersion nicht einfach durch Berücksichtigung der Aequivalente für Kohlenstoff und Wasserstoff ermitteln läßt, und daß es gerade diese aromatischen Körper waren, welche Brühl zu der Entdeckung des optischen Einflusses der Aethylenbindungen führte. Gladstone¹⁾ hatte für die verschiedenen Körperklassen unter Berücksichtigung ihrer Unstimmigkeiten gegenüber den Atomäquivalenten folgende Tabelle aufgestellt:

	Allgemeine Formel	Molekularrefraktion ($\frac{n-1}{d}$ -Formel)
Paraffine	$C_n H_{2n+2}$	Normal
Olefine	$C_n H_{2n}$	Normal
Terpene	$C_n H_{2n-4}$	Normal + 3
Aromat. Kohlenwasserstoffe	$C_n H_{2n-6}$	Normal + 6
Naphtalin	$C_n H_{2n-12}$	Normal + 14
Anthracen	$C_n H_{2n-18}$	Normal + 16

Indem Brühl²⁾ zeigte, daß die Unstimmigkeiten gegenüber den summierten Aequivalenten sich in dem Zahlenverhältnis:

		$\frac{A-1}{d} \cdot M$ (Cauchy)
Paraffine	$C_n H_{2n+2}$	Normal
Olefine (1 Doppelbindung) . .	$C_n H_{2n}$	Normal + 2,1
Olefine (2 Doppelbindungen) .	$C_n H_{2n-2}$	Normal + 4,0
Aromatische Körper	$C_n H_{2n-6}$	Normal + 6,0

ergeben, konnte nach ihm für die Benzolkörper nur die Kekulé'sche Formulierung, die einzige, welche drei Doppelbindungen aufführt,



in Betracht kommen, nachdem er den Nachweis geführt hatte, daß eine jede Aethylenbindung sich in einem Inkrement von 2 Einheiten ausdrückt.

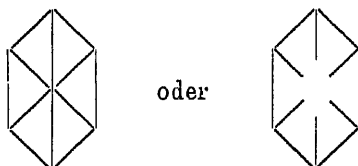
¹⁾ Proc. 18, 9 [1870]; Journ. chem. soc. 8, 101, 147 [1870].

²⁾ Ann. 200, 189 [1880].

Hiernach verbessert er das Gladstonesche Schema, das nur mit rohen Werten ermittelt war, indem für jede vorhandene Doppelbindung das Inkrement eingesetzt wird:

	Formel	Molekularrefraktion	Anzahl der Aethylenbindungen
Paraffine	$C_n H_{2n+2}$	Normal	—
Olefine	$C_n H_{2n+2} - H_2$	Normal + 2 =	$\frac{1}{2}$
Terpene	$C_n H_{2n+2} - 3 H_2$	Normal + 4 =	$\frac{2}{2}$
Aromat. Kohlenwasserstoffe	$C_n H_{2n+2} - 4 H_2$	Normal + 6 =	$\frac{3}{2}$
Naphtalin	$C_n H_{2n+2} - 7 H_2$	Normal + 10 =	$\frac{5}{2}$
Anthracen	$C_n H_{2n+2} - 10 H_2$	Normal + 12 =	$\frac{6}{2}$

Später diskutierte Brühl auch andere Benzolformeln in Hinsicht auf ihre Refraktions- und Dispersionsdaten¹⁾, indem er nun der früheren Ansicht, daß nur die Kekulé'sche Formel mit ihren drei Aethylenbindungen in Betracht komme, die Möglichkeit zur Seite stellt, daß dieselbe optische Wirkung, die er bisher den drei Doppelbindungen der Kekulé'schen Formel zusprach, durch die neun einfachen diagonalen resp. zentrischen Bindungen



des Kerns optisch verursacht sein könne. Brühl meint, dieses Problem durch die Untersuchung lösen zu können, ob eine einfache Kohlenstoffbindung überhaupt einen optischen Einfluß auf die Molekularrefraktion ausübt, und ob ein solcher Einfluß von zwei einfachen dem einer doppelten Bindung gleichwertig sei. Die Frage verneint sich von selbst, da einerseits die Kohlenstoffäquivalente an dem einfach gebundenen Element abgeleitet sind, andererseits einfache Ringbindungen, wie gezeigt, sich im allgemeinen optisch nicht betätigen (vgl. S. 85). Dagegen sieht Brühl in der Bildung eines Moleküls Benzol aus drei Molekülen Acetylen durch den Vergleich der optischen Daten der beiden Körper den Beweis, daß dem Benzol selbst — die Frage der Derivate für die verschiedenen Formen sei vorderhand offen gelassen — die zentrische Formel nicht zukommen kann, weil sonst das gesamte Refraktionsinkrement der drei Acetylenbindungen verschwinden müßte; es findet sich aber nur:

¹⁾ Z. phys. Chem. 1, 307 [1887]; Ber. 29, 2289 [1887].

	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$	Differenz
3 Molekel Acetylen . .	27,18	
1 Molekel Benzol . .	25,98	1,25 = 3 · 0,42

d. h. der Unterschied der Inkremente für Acetylen- und Aethylenbindung. Brühl schließt die Erörterung mit den Worten: „Für das Benzol selbst ist somit die Kekulé'sche Konstitutionsformel in der zuverlässigsten Weise sicher gestellt.“ Dasselbe erklärt er für das Naphtalin und seine Derivate.

Die Brühlschen Versuche über den refraktometrischen Nachweis, daß von den verschiedenen Strukturformeln für das Benzol und seine Derivate einzig die Kekulé'sche Formulierung in Betracht kommen könne, erstreckten sich über eine ganze Reihe von Arbeiten¹⁾. Auf die verschiedene Art der Beweisführung des näheren einzugehen, erübrigt sich angesichts der Erwägung, daß Brühl bei der Prüfung der Diagonalformel wie der zentrischen stets die Diagonalbindungen resp. die zentrischen gewöhnlichen einfachen Kohlenstoffbindungen gleichstellt und, wie oben ersichtlich, für solche den Nachweis der optischen Unwirksamkeit führt; es ist also in dieser Hinsicht seine Beweisführung keineswegs stichhaltig. Andererseits fußen seine Ausführungen auf der Voraussetzung, daß der Benzolring, abgesehen von den Aethylenbindungen, als solcher optisch vollständig dem Hexamethylenring gleichzusetzen, also in bezug auf Refraktion und Dispersion wirkungslos sei. Ueber den Spezialfall des verschiedenen optischen Verhaltens von Anthracen und Phenanthren, nach Brühl der beste Beweis für die Struktur des Benzols²⁾, vgl. die folgenden Ausführungen. (Eine spätere Ansicht Brühls geht übrigens dahin, daß die räumliche Benzolformel nach Sachse entschieden der Kekulé'schen Strukturformel sowohl in bezug auf die refraktometrischen, wie allgemein in bezug auf die physikalischen und ebenso chemischen Ergebnisse überlegen ist.)

Nach dem heutigen Stand der Spektrochemie ist folgendes über den Benzolkern zu sagen:

¹⁾ Ber. 14, 1802 [1881]; Z. phys. Chem. 1, 307 [1887] und Ber. 20, 2288 [1887]; Ber. 25, 2638 [1892]; Ber. 28, 2981 [1895]; Z. phys. Chem. 49, 201 [1894]; vgl. auch Thomsen, Ber. 13, 2166 [1880].

²⁾ Chilesotti (Gazz. chim. ital. 30, I, 149 [1900]) ist der entgegengesetzten Ansicht, daß nur die zentrische Formel unter Einsetzung eines Inkrementes von 0,89—0,90 (Strahl H_α , n^2 -Formel) für jede zentrische Bindung für das Benzol ebenso wie für kondensierte aromatische Gebilde (Naphtalin, Anthracen usw.) das richtige Bild gäbe. Eine weitere Bedeutung ist dieser Ansicht, welche nur den additiven Charakter der Molekularrefraktion zu betonen wünscht, nicht beizulegen.

Nach den Daten für das Benzol

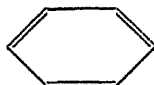
	H _a	D	H _γ - H _a
Gefunden (Brühl) ¹⁾	25,99	26,19	1,17
Berechnet für C ₆ H ₆	26,32	26,43	1,14
(Brühl-Conradsche Zahlen)	-0,33	-0,23	+0,03
Gefunden (Brühl)	25,99	26,19	1,17
Berechnet für C ₆ H ₆	26,09	26,30	1,10
(Konstanten nach Eisenlohr)	-0,10	-0,11	+0,07

ergeben sich für die Formel, welche drei Doppelbindungen in Betracht zieht, annähernd die berechneten Werte. Die Brühlschen Konstanten geben deutlich bemerkbare Mindererträge für die Refraktion, die neueren Konstanten drücken diese Differenz weniger stark aus, ergeben dagegen eine etwas verstärkte Abweichung für die Dispersion; jedenfalls entsprechen die Daten innerhalb der Fehlergrenzen der Kekulé'schen Formel. Für die zentrische Formel wäre die Annahme zu machen, daß die Werte für drei Aethylenbindungen den neun zentrischen Bindungen entsprächen; dagegen würde die Dewarsche Formulierung



nach den optischen Daten nicht in Betracht zu ziehen sein.

Eine Komplikation in bezug auf die Kekulé'sche Formel bildet sich jedoch insoweit, als sämtliche drei Aethylenbindungen zueinander konjugiert stehen



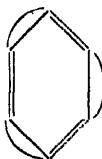
und nun in Anbetracht eines konjugierten Systems aus drei Aethylenbindungen eine hohe Exaltation zu erwarten wäre. Brühl²⁾ nimmt an, daß infolge der Oszillation der Doppelbindungen (Kekulé) ein neutraler und ausbalancierter Zustand zwischen den Kohlenstoffatomen besteht, der sich in der geringen Additionsfähigkeit und wenig ausgeprägten Oxydierbarkeit der aromatischen Körper äußert. Infolgedessen unterscheidet sich dieser Typus eines konjugierten Systems prinzipiell von anderen dadurch, daß er sich in einem Zustand von Neutralität

¹⁾ Eine große Anzahl anderer Bestimmungen kommt zu denselben Werten.

²⁾ Ber. 40, 888 [1907].

befindet, so daß auch infolgedessen keine Aeüßerungen der Konjugation entstehen. Mit Brühl nennen wir ein derartiges System mit unwirksamen konjugierten Doppelbindungen ein „neutral konjugiertes“ System.

Von der Gleichgewichtslage des Systems gibt die Thielesche Benzolformel ein noch besseres Bild,

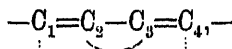


da sie den Ausgleich der doppelten Bindungen über das ganze Molekül hin betont.

Diese neutrale Konjugation wird zur „aktuellen“, d. i. einer solchen, welche eine Exaltation liefert, wenn ein weiteres Ringglied eingeschoben wird, welches das Gleichgewicht des Systems vernichtet, wie dies z. B. beim Tropiliden gegenüber dem Toluol zutrifft:

„neutral“ konjugiert			„aktuell“ konjugiert		
$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$			$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \\ \quad \quad > \text{CH}_3 \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH} \end{array}$		
Toluol			Tropiliden		
	gef.	ber.		gef.	ber.
M_a	30,79	30,89	M_a	31,57	30,89
$M_p - M_a$	1,36	1,25	$M_p - M_a$	1,62 ¹⁾	1,25

An dieser Stelle wäre der geeignete Platz, um im Anschluß an die „neutral konjugierten“ Systeme auf den Ursprung der exaltierenden Wirkung eines konjugierten Systems von Doppelbindungen einzugehen. Da dieses eine Exaltation bedingt, so muß in Wirklichkeit das Molekül ein gegenüber der unkonjugierten Verbindung vergrößertes Volumen einnehmen (vgl. S. 19). Die Dehnung des Molekülvolumens müssen wir an der Stelle des konjugierten Systems $-\text{C}_1=\text{C}_2-\text{C}_3=\text{C}_4-$ annehmen und zwar speziell an der einfach verbundenen Gruppe (C_2-C_3) zwischen den Aethylenbindungen; auch hiervon gibt die Thielesche Schreibweise der konjugierten Systeme ein Bild,

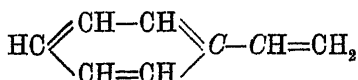


die zwischen C_2 und C_3 eine Art von doppelter Bindung setzt. (Es ist zu beachten, daß die Schreibweise der doppelten Bindung optisch einer Lockerung, Vergrößerung des vom Molekül eingenommenen Volumens

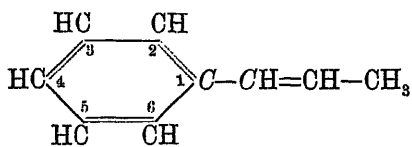
¹⁾ Interpolierte Zahl.

entspricht.) Es ist augenscheinlich, daß im Ring, besonders in einem solch ausbalancierten Ringgebilde wie im Benzol, eine derartige Ausdehnung nicht in der Weise möglich ist, wie z. B. in einer offenen Kette; der Ring als solcher steht durch seine Spannung dem entgegen. Auf diese Sonderstellung einer Konjugation im ringförmigen Gebilde wird noch einmal an anderer Stelle zurückzukommen sein (S. 171).

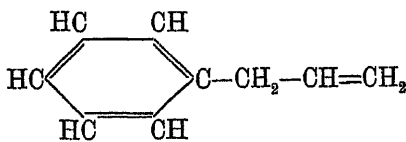
Wenden wir uns zurück zu den Benzolkörpern, von denen wir solche hervorheben, welche in der Seitenkette eine zum Kern benachbarte mehrfache Bindung tragen. In solchen Körpern, als deren Beispiel das Styrol



aufgeführt sein soll, wurden zum ersten Male die Exaltationen beobachtet (Gladstone, Nasini, Eykman); die Ueberschüsse beruhen augenscheinlich auf dem Zusammenwirken der ungesättigten Seitenkette mit der benachbarten Benzoldoppelbindung (das konjugierte System ist durch kursiven Druck der mittelständigen Kohlenstoffatome hervorgehoben). Es findet nach Brühl eine „singuläre“ Beeinflussung der direkt mit der seitlichen Aethylenbindung benachbart stehenden Kohlenstoffatome statt; dagegen unterbleibt eine solche, wenn die Aethylenbindung der Seitenkette weiter entfernt steht:



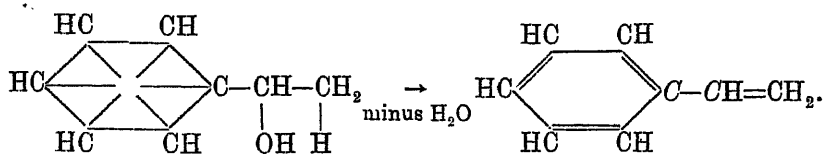
Propenylbenzol,
aktuell konjugierte Doppelbindung.



Allylbenzol,
neutral konjugierte Doppelbindung.

Jedoch beteiligt sich an der Konjugation gegen die Doppelbindung der Seitenkette nur die nächststehende Aethylenbindung C_1-C_2 , wie dies nach der Höhe der Exaltationen anzunehmen ist.

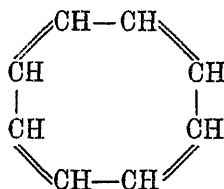
War für das Benzol unter den verschiedenen Formulierungen nach Kekulé und Baeyer (Claus) kein Entscheid möglich, so ist diese Aufgabe für Körper vom Typus des Styrols ohne weiteres zu entscheiden; nur die Kekulé'sche Formel gestattet von diesen die Bildung eines konjugierten Systems, das sich durch die Exaltation äußert. Für Körper, denen man die zentrische Formulierung zuschreibt, müßte man also im Falle, daß in der Seitenkette eine benachbart stehende mehrfache Bindung gebildet wird, das Umklappen der zentrischen Bindungen in Aethylenbindungen annehmen:



Aus Gründen der Zweckmäßigkeit pflegt man bei spektrochemischen Arbeiten für aromatische Körper stets die Kekulé'sche Formulierung anzuwenden.

Für die Anwesenheit von Aethylenbindungen im Benzolkern und damit für die Kekulé'sche Formulierung — denn nur diese kommt nach den spektrochemischen Daten von den ungesättigten Formen in Betracht — spricht die Entdeckung von Werner¹⁾ und Ostromisslensky²⁾, daß das Tetranitromethan in gleicher Weise mit olefinischen wie aromatischen Körpern reagiert. Damit gewinnt, was bisher nur Annahme aus Zweckmäßigkeitsgründen war, eine wesentlich festere Form.

Der Fall eines „neutral konjugierten“ Systems war bis vor ganz kurzem einzig auf das Benzol und dessen Derivate beschränkt, bis Willstätter und Waser³⁾ in dem Cyclooctatetraen einen dem Benzol entsprechenden Achtring




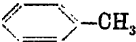

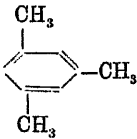
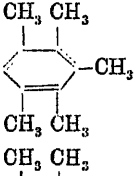
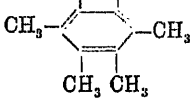
mit vier analog verteilten Aethylenbindungen untersuchten. Der Körper unterscheidet sich dadurch vom Benzol, daß er schon bei gewöhnlicher Temperatur von Kaliumpermanganat angegriffen wird und Brom addiert. Eine Erklärung für dieses verschiedene Verhalten der beiden neutral konjugierten Systeme — denn als solches erweist sich optisch das Cyclooctatetraen, MD gef. 35,20, ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\sqrt{4}$ 35,24 — bietet wohl die verschiedene Spannung der Ringe, die bei dem Achtring mit einer Ablenkung der Kohlenstoffvalenzen um $-12^\circ 46'$ die Ablenkung beim Sechsring mit $-5^\circ 16'$ beträchtlich übersteigt.

Haben wir nun im Benzol wie im Octatetraen, also den Stammkörpern aromatischer Systeme, neutral konjugierte Systeme kennen gelernt, so zeigt ein Blick auf die Zusammenstellung der Refraktions- und Dispersionsdaten einiger Benzolderivate, daß hier etwas andere Verhältnisse herrschen als im Stammkörper:

¹⁾ Ber. 42, 4324 [1909].

²⁾ Ber. 43, 197 [1910], Journ. pr. Chem. (2) 84, 489 [1911].

³⁾ Ber. 44, 3423 [1911].

		Gefundene Werte (Mittelzahlen) ¹⁾ M_α	Berechnete Werte $M_\gamma - M_\alpha$ ($M_\beta - M_\alpha$)
Benzol		-0,15	+ 7 %
Toluol		+ 0,14	+ 11 „
Xylol (Mittel)		+ 0,28	+ 16 „
Mesitylen Pseudocumol } Mittel .		+ 0,34	+ 15 „
Pentamethylbenzol . .		+ 0,50	+ 16 „
Hexamethylbenzol . .		+ 0,85	+ 28 „

Je mehr Seitenketten in das im Gleichgewichtszustand befindliche System des Kernes eingreifen, desto mehr wird die Neutralität des Systems verwischt; bereits die Xylole sind Körper, die durch ihre Refraktions- und Dispersionüberschüsse sich als schwach exaltierende Körper erweisen ²⁾).

Der Brühlsche Satz über die Benzolderivate ist demnach nach unseren heutigen Kenntnissen dahin abzuändern, daß im Benzol ein neutral konjugiertes System vorliegt; in den Benzolderivaten dagegen wird je nach der Anzahl und Art der Substituenten die Neutralität schwächer oder stärker vermindert.




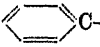
Zu betonen wäre zum Schlusse dieser Ausführung, daß entgegen den Ansichten v. Baeyers und Kauffmanns über verschiedene Formen des Benzolkernes die Molekularrefraktion und -dispersion keinerlei Hinweise auf verschiedene Zustände des Benzolkernes aufweist.

¹⁾ Die Werte sind auf einer vergleichenden Grundlage berechnet, welche den Einfluß des Molekulargewichtes ausschaltet.

²⁾ Ob auch die Länge oder Schwere einer Seitenkette dieselbe Wirkung ausübt, bleibt noch zu entscheiden; eine Untersuchung des Cetylbenzols durch den Verfasser spricht für eine solche.







3. Die Brühlschen Gesetzmäßigkeiten über die Konjugation ungesättigter Gruppen¹⁾.

War bisher die Konjugation zweier Aethylenbindungen ziemlich allein beleuchtet, so ist, wie dies die Brühlsche Zusammenfassung auch tut, die Konjugationswirkung einzelner Gruppierungen sehr viel weiter zu fassen, indem als ungesättigte Gruppen zu gelten haben: $C=C$, $C=O$, $C\equiv C$, $C\equiv N$, $C\equiv N$, NO_2 , kurzweg sämtliche mehrfach gebundenen Gruppen, welche demgemäß auch sämtlich imstande sind, exaltierende Werte für Refraktion und Dispersion zu liefern; als derartige Beispiele führt Brühl u. a. an:

		Exaltation für	
		M_α	$M_\gamma - M_\alpha$
Styrol	 C-CH=CH ₂	+ 1,00	+ 0,58
Benzaldehyd	 C-CH=O	+ 0,76	+ 0,58
Phenylacetylen	 C-C≡CH	+ 1,15	+ 1,28
Benzaldoxim	 C-CH=N.OH	+ 0,79	+ 0,68
Cyanganas	N≡C-C≡N	+ 1,18	+ 0,08

Es erzielt eine jede nur mögliche Kombination derartiger ungesättigter Gruppen in konjugierter Stellung zueinander eine Exaltation.

Kombinieren sich derartige mehrfache Bindungen zu einem System, das mehr als zwei ungesättigte Gruppen in konjugierter Stellung zueinander enthält, so resultieren sehr viel höhere Ueberschüsse von wechselnden Beträgen; derartige von Brühl angeführte Beispiele sind z. B.:

		Exaltation für	
		M_α	$M_\gamma - M_\alpha$
Zimtaldehyd	 C-CH=CH-CH=O	+ 3,73	+ 2,52
Zimtsäureäthylester . .	 C-CH=CH-C=O OC ₂ H ₅	+ 2,96	+ 1,92
Diphenyldiacetylen . .	 C-C≡C-C≡C-C 	+ 10,45	—
Butenylphenylacetylen .	 C-C≡C-C(CH ₃)=CH-CH ₃	+ 4,33	+ 1,24
Phenylpropionaldehyd .	 C-C≡C-CH=O	+ 3,49	+ 1,80

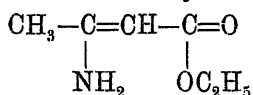
¹⁾ Ber. 40, 878, 1153 [1907].

Nur eine einzige Art von Konjugation solcher Doppelbindungen nimmt nach Brühl eine Ausnahmestellung ein: zwei konjugierte Carbonylgruppen sollen in dem Komplex $O=C-C=O$ optisch normale Werte geben, wofür Brühl folgende Beispiele anführt:

		M_a	M_D	$M_p - M_a$
Aethyloxalat . .	$(C_2H_5O)O=C-C=O(OC_2H_5)$	33,89	33,47	0,83
Berechnet. . .		33,19	33,46	0,79
Diacetyl	$(CH_3)O=C-C=O(CH_3)$	20,84	20,94	0,56
Berechnet. . .		20,73	20,88	0,54
Acetylpropionyl .	$(CH_3)O=C-C=O(C_2H_5)$	25,80	25,42	0,68
Berechnet. . .		25,31	25,49	0,66
Pyrotraubensäure	$(CH_3)O:C-C:O(OH)$	17,86	17,95	0,49
Berechnet. . .		17,67	17,80	0,45
Glyoxal	$O=CH-CH=O$	—	11,86	—
Berechnet. . .		—	11,68	—

Es fallen in der Tat die Ueberschüsse, wo solche vorhanden sind, innerhalb der Fehlerquellen. Diese Frage ist jedoch auf Grund von später zu entwickelnden Gesichtspunkten nochmals zu beleuchten und die Entscheidung ist in anderem Sinne zu treffen (S. 128).

Die Möglichkeit der optischen Wirkungen von konjugierten ungesättigten Atomgruppen wird dadurch noch sehr erweitert, daß Brühl unter solche auch Reste einbezieht, die nur ein nicht völlig abgesättigtes Element enthalten. Als Elemente mit solchen „Residualaffinitäten“¹⁾ werden von Brühl der Stickstoff und der Hydroxylsauerstoff angesehen, die demnach in konjugierter Stellung zu einer mehrfachen Bindung ebenfalls eine Exaltation hervorzubringen vermögen; z. B. ergibt der β -Aminocrotonsäureäthylester

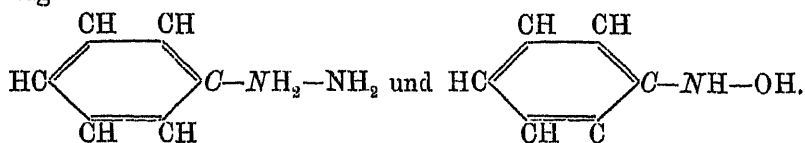


eine Exaltation, deren Höhe (Exaltation für $M_D + 2,7$ für $M_p - M_a + 1,3$) nur durch Zusammenwirken dreier ungesättigter, in Konjugation stehender Bestandteile zu erklären ist.

Dagegen wird die Frage, ob derartige Gruppen mit Residualaffinitäten untereinander konjugiert exaltierend zu wirken vermögen, von Brühl verneint. Weder der Fall der konjugierten Stellung zweier Amidgruppen (Hydrazin H_2N-NH_2) noch der der konjugierten Amin- und Hydroxylgruppe (Hydroxylamin H_2N-OH) exaltieren. Arylierte Hydrazine und Hydroxylamine verdanken ihre erhöhten Refraktionen der

¹⁾ Bezeichnung von Brühl.

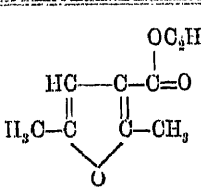
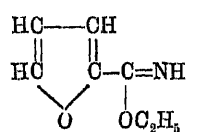
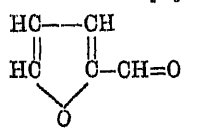
konjugierten Stellung der Amidogruppe zur benachbarten Benzoldoppelbindung



Ganz merkwürdig verhalten sich nach Brühl zwei Arten von derartigen konjugierten Systemen, an denen der Amidostickstoff beteiligt ist: den tertiären Cyanamiden $\text{N}\equiv\text{C}\text{---}\text{NR}_2$ wie den tertiären Säureamiden $\text{O}=\text{C}\text{---}\text{NR}_2$ spricht er die Eigenschaft zu, negative Exaltationen hervorzubringen, also zu „deprimieren“. Da die Frage solcher Systeme an anderer Stelle im Zusammenhang und auf Grund neuer Gesichtspunkte zu erörtern ist, genügt an dieser Stelle die Erwähnung dieser Sonderstellung.

Die auch von Brühl behandelte optische Depression gewisser heterocyclischer Systeme ist bereits kurz erörtert worden (S. 94). Brühl spricht sie als Eigenschaft sämtlicher ungesättigter heterocyclischer Verbindungen an, wogegen sie wahrscheinlich auf solche aromatischen Charakters zu beschränken ist.

Im Anschlusse wird von Brühl die bemerkenswerte Tatsache, daß heterocyclische, ungesättigte Körper in Konjugation zu einer ungesättigten Gruppe der Seitenkette die Depression zur Exaltation werden lassen, durch einige Beispiele belegt:

		Exaltation für	
		M_D	$M_D - M_a$
Pyrotritisäures Aethyl . .		+ 0,43	+ 0,31
Furfurylimidoäthyläther . .		+ 0,78	+ 0,51
Furfurol		+ 1,33	+ 0,94

Die Brühlsche Arbeit über „die optische Wirkung konjugierter ungesättigter Atomgruppen“ hatte die Bedeutung, daß sie die weit zer-

streuten spektrochemischen Gesetzmäßigkeiten in der Literatur sammelte und von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus dem organischen Chemiker als Hilfsmittel zur Konstitutionsbestimmung bot; zugleich ist diese Fassung als das Fundament anzusehen, auf dem die spektrochemische Forschung weiter baute. So seien diese für die Spektrochemie so wichtigen Gesetzmäßigkeiten hier in der von Brühl gewählten Form wiedergegeben:

I. Alle diejenigen Verbindungen, in welchen ungesättigte Atomgruppen vorkommen — ihre Art und ihre Anzahl sei eine beliebige — besitzen, wenn diese Gruppen „isoliert“, d. h. mit keinem zweiten ungesättigten Komplex direkt verkettet sind, normale (aus der Saturationsformel zu berechnende) Molrefraktion und auch annähernd normale Moldispersion.

II. Verbindungen, in welchen direkt aneinander stoßende, „konjugierte“ ungesättigte Gruppen enthalten sind, ergeben „Exaltationen“ in bezug auf Molrefraktion und in noch stärkerem Maße in bezug auf Moldispersion.

Als ungesättigt funktionieren nicht nur Atomgruppen mit sog. mehrfachen Bindungen, wie $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv N$, sondern auch OH , NH_2 und noch andere Komplexe mit Residualaffinität wie NHR , NR_2 , NO , NO_2 usw.

III. In allen aromatischen Gebilden, in welchen die Kohlenstoffatome des Benzolrings direkt nur mit einwertigen Atomen oder mit gesättigten Atomgruppen verkettet sind (die Seitenketten mögen im übrigen — an entfernteren Stellen — auch beliebige ungesättigte Komplexe enthalten), befinden sich die drei äthenoiden Bindungen des Benzols in „neutral konjugiertem“ Zustande, in welchem sie sich „spektrochemisch“ von isolierten äthenoiden Bindungen nicht unterscheiden.

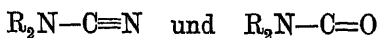
IV. Aromatische Gebilde, in welchen ein oder mehrere Kohlenstoffatome des Benzolrings direkt mit beliebigen ungesättigten Atomgruppen verkettet („festgelegt“) sind, und auch alle Derivate, in welchen die Gleichheit der sechs Kohlenstoffatome infolge irgendwelcher wesentlicher Aenderung nicht mehr besteht, ergeben optische Exaltationen, deren Betrag von der Art und Anzahl der nunmehr vorhandenen „aktuell konjugierten“ Gruppen abhängt.

V. Die konjugierten ungesättigten Komplexe



(R sowohl gleich Wasserstoff wie gleich aliphatischen Radikalen) in den 1-2-Dikarbonylverbindungen, in den Hydrazinen und Hydroxylaminen sind optisch nicht exaltierend, sondern normal.

VI. Die Komplexe



in den Cyanamiden und Säureamiden sind ebenfalls nicht exaltierend, bewirken sogar eine allerdings sehr geringe, optische Depression.

VII. Den „Heterocyclenen“, d. h. ungesättigten heterocyclischen Systemen, wie z. B. Pyrrol, Thiophen, γ -Conicein, Furan usw. sind optische Depressionen eigentümlich.

VIII. Exocyclische Konjugation mit ungesättigten Atomgruppen bewirkt bei heterocyclenen Systemen wie bei „neutral konjugierten“ aromatischen Gebilden optische Exaltationen, so z. B. bei den mit ungesättigten Seitenketten konjugierten Furanverbindungen.

IX. „Kumulierte“, d. h. nach dem Typus $X:C:Z$ des Kohlendioxyds gebaute Komplexe sind nicht exaltierend, sondern wie „isolierte“ ungesättigte Atomgruppen enthaltende Körper annähernd optisch normal.

4. Die spektrochemischen Gesetze von Auwers und Eisenlohr.

Eine Anwendung ermittelter spektrochemischer Gesetzmäßigkeiten zum Zwecke von Konstitutionsbestimmungen hatte bisher fast ausschließlich durch Brühl selbst stattgefunden (vgl. S. 173); auf Grund der obigen Sätze beabsichtigte er, diese spektrochemischen Gesetze auch weiteren Kreisen zur Anwendung zugänglich zu machen, und zwar geschah dies mit gutem Erfolge. Es erschienen nun von einer ganzen Reihe von Chemikern, Auwers, Harries, Klages, Perkin, van Romburgh, Reif, Semmler, Zelinsky u. a., Arbeiten, die zum Teil nur neue Beobachtungen brachten, zum Teil aber die spektrochemischen Gesetzmäßigkeiten praktisch zur Konstitutionsbestimmung heranzogen. Da nur ein Teil dieser Arbeiten die Brühlschen Regelmäßigkeiten bestätigt, ein anderer gegen sie verstößt, ergreift Brühl an der Hand dieser Daten noch einmal zu den aufgestellten Gesetzen das Wort ¹⁾. Uns interessieren an dieser Stelle von jenen Arbeiten nur die sich ergebenden Unstimmigkeiten, welche Ausgangspunkte für den weiteren Ausbau spektrochemischer Gesetze werden sollten.

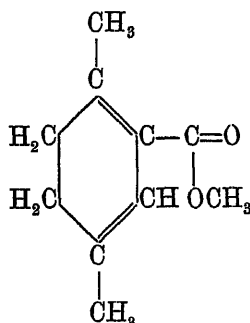
Die von Brühl betonte Tatsache, daß die Exaltationen von konjugierten Systemen mit mehr als zwei ungesättigten Gruppen ganz besonders hoch ausfallen, fand sich aufs beste durch die Untersuchung des einfachsten aliphatischen konjugierten Körpers mit drei konjugierten Äthylenbindungen, des Hexatriens-1-3-5 bestätigt ²⁾; der Körper $CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$ lieferte folgende sehr beträchtliche Exaltationen:

¹⁾ Ber. 41, 3712 [1908].

²⁾ Van Romburgh und van Dorssen, Akad. v. Wet. te Amsterdam 1906, 565 und W. Perkin, Journ. chem. Soc. 91, 806 [1907].

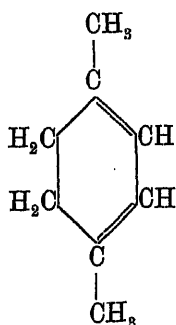
	H _a	D	H _γ - H _a
Gefunden	30,59	31,03	2,22
Berechnet (B) für C ₆ H ₈ / ₈	28,52	28,54	1,21
Exaltation	+2,07	+2,49	+1,01

Um so merkwürdiger war es, angesichts dieser hohen Ueberschüsse für Refraktion und Dispersion, daß ein Körper von Auwers und Hessenland¹⁾, der Methylester der 1,4-Dimethylcyclohexadien-(1,3)-karbonsäure-2 von der Formulierung



optisch normale Daten lieferte, obwohl er ein aus drei doppelten Bindungen bestehendes konjugiertes System enthält. Die Konstitution des Körpers war einwandfrei bewiesen, ebenso wie es sicher stand, daß die Substanz in reinem Zustande zur Untersuchung gelangte. Brühl äußert sich zu dem Falle: „Nach allen bisherigen Erfahrungen scheint es mir ganz undenkbar, daß eine Karbonsäure der angenommenen Struktur keine optischen Exaltationen geben sollte, wenn der zugehörige, gleichartig konstituierte Kohlenwasserstoff sich, wie es tatsächlich der Fall ist, der Konjugationsregel entsprechend als exaltierend erwiesen hat.“

Die optischen Daten des Esters und des zugehörigen Kohlenwasserstoffs, des 1,4-Dimethylcyclohexadiens-(1,3)



waren:

¹⁾ Ber. 41, 1816 u. 1828 [1908].

Ester.			
	M_a	M_D	$M_\gamma - M_a$
Gefunden	46,68	46,98	1,63
Berechn. (B) f. $C_{10}H_{14}O_{2\frac{1}{2}}$	46,75	47,11	1,45
Differenz	-0,07	-0,17	+0,18

Kohlenwasserstoff.			
	M_a	M_D	$M_\gamma - M_a$
Gefunden	36,64	36,92	1,71
Berechnet (B) für $C_8H_{12\frac{1}{2}}$	35,82	36,03	1,20
Differenz	+0,82	+0,89	+0,51

Die Differenzen weisen sichtlich darauf hin, daß in den Gesetzmäßigkeiten der Spektrochemie, wie sie die Brühlsche Fassung bringt, noch eine Lücke bestand. Auffällig konnten ferner bei aufmerksamer Sichtung der Zahlen die so sehr verschieden hohen Exaltationen bei anderen konjugierten Systemen von analogem Bau erscheinen; unter Umständen waren es hohe Zahlenwerte, während in anderen Fällen die Fehlergrenze, soweit eine solche festzustellen war, nicht überschritten wurde. Diese Fälle häuften sich, so daß sich zur Klärung der Sache zwei Fragen sozusagen von selbst stellten:

1. Entsteht eine Exaltation nur bei Anwesenheit konjugierter ungesättigter Gruppen?
- und
2. Entspricht einem jeden konjugierten System eine Exaltation?

Sollten sich die Brühlschen Gesetzmäßigkeiten behaupten, so mußten beide Fragen zu bejahen sein.

Die Arbeiten von Auwers und Eisenlohr¹⁾ stellten sich diese Aufgabe, indem sie die Prüfung der Frage fürs erste auf das Gebiet von kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindungen beschränkten; die zahlreich vorhandenen Angaben über Refraktions- und Dispersionsdaten der Literatur waren zu sichten und durch eigene Untersuchungen zu ergänzen. Dabei waren die Literaturangaben auf eine einheitliche Form der optischen Daten zu bringen, da die vorgenommenen

¹⁾ Ber. 43, 806, 827 [1910]; Journ. pr. Chem. (2) 82, 65 [1910]; 84, 1 [1912]; 84, 37 [1912]. Eisenlohr, Habilitationsschrift, Greifswald 1910.

Bestimmungen der Dichte bald auf Wasser von 0°, bald von 4°, sehr oft auch, besonders bei älteren Angaben, auf Wasser von derselben Temperatur bezogen waren; in den Angaben der Molekularrefractionen entstehen dadurch Differenzen von 0,2 Einheiten und darüber, und solche Größen konnten bei der gestellten Aufgabe nicht unberücksichtigt bleiben¹⁾. Als Einheitsbedingung wurde für spektrochemische Zwecke der Bezug der Dichte auf Wasser von 4° gewählt, mit der auch in neuerer Zeit die allermeisten spektrochemischen Beobachtungen arbeiten. Einige Schwierigkeit bereitete noch das Fehlen allgemein brauchbarer Fehlergrenzen, deren Ueberschreitung zugleich auch die Grenze zwischen optisch normalen und optisch anomalen Fällen zu bilden hat; die Landoltschen und Brühlschen Fehlergrenzen (vgl. S. 25) hatten ihnen mit dem Wachsen des Molekulargewichtes Rechnung getragen, z. B. Landolt in folgender Weise:

Molekulargewicht	Fehlergrenze
100	$\pm 0,2$ Einheiten $\left(\frac{n-1}{d}\right)$ -Formel
200	$\pm 0,4$ „
300	$\pm 0,6$ „

Für über ein größeres Material ausgedehnte Vergleiche brachte eine derartige Berücksichtigung des Molekulargewichtes Komplikationen, und eine einheitliche Fehlergrenze schien sehr erwünscht. Eine solche wurde auch in der Tat auf Grund einer bestimmten Erwägung gefunden. Bei den optisch anomalen Verbindungen ergaben sich nämlich für Verbindungen von völlig analogem Bau Exaltationen, die in ihrer Höhe stets schwankten und keinen sicheren Anhalt boten; z. B.

		Exaltation für M_D
Styrol	$\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}-\text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH} \diagup \end{array} \text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+ 0,90
1,4-Diphenyl-1-äthylbuten-3	$\text{HC} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}-\text{CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH} \diagup \end{array} \text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ $\text{H}_5\text{C} \cdot \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	+ 2,14

Es zeigte sich nun, daß die Höhe der Exaltation direkt abhängig vom Molekulargewicht der Verbindung ist. Um vergleichbare Exaltationen zu erhalten, muß man die Körper auf ein

¹⁾ Die Korrektur der Dichte auf das Vakuum bedingt nur einen äußerst geringfügigen Unterschied.

und dasselbe Molekulargewicht beziehen; von Auwers und Eisenlohr wurde als derartiges gemeinsames Molekulargewicht 100 eingeführt, d. h. der hundertfache Wert der spezifischen Exaltation und die auf diesen Wert bezogenen Exaltationen als „spezifische“ Exaltationen im Gegensatz zu den „molekularen“ bezeichnet. Die Umrechnung geschieht am einfachsten durch Vervielfältigung der molekularen Exaltation mit dem Faktor $\frac{100}{M-G}$.

Vergleicht man z. B. die spezifischen Exaltationen der beiden obigen Verbindungen, so ergeben sich nach der neuen Berechnungsart die nahe beieinander liegenden Exaltationswerte 0,92 und 0,83, während die Zahlen 0,90 und 2,14, also die molekularen Exaltationen, keinerlei Anhalt bieten. Bei Benützung der von der Höhe des Molekulargewichtes unabhängigen Werte ergab sich im Anschluß an diese Entdeckung als vorteilhafte Fehlergrenze für die spezifischen Exaltationen die Größe von 0,2 Einheiten, welche bei exaktem Arbeiten und reinem Material leicht einzuhalten ist. Daß die spezifischen Exaltationen direkt vergleichbare Werte im Gegensatz zu den molekularen ergeben, beruht auf folgendem: In einer Verbindung mit konjugiertem System, z. B. $C_4H_9-CH=CH-CH=CH-C_5H_{11}$, wird die Exaltation nur durch die Stelle der konjugierten Doppelbindungen, voraussichtlich durch eine Sonderwirkung der Gruppe C_2-C_3 bewirkt (S. 106). Indem man das Molekulargewicht als Faktor in den Ausdruck $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ einsetzt, wird dieser Sonderwirkung zahlenmäßig über die Ausdehnung des ganzen Moleküls hin Rechnung getragen. Zu Vergleichen der Exaltationen hat man daher die spezifische Refraktion $\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$, oder zweckmäßig deren hundertfachen Wert zu benützen, um dieselbe Größenordnung wie bei der Angabe der Molekularrefraktion einzuhalten. Hiernach unterscheidet sich die durch eine Gruppe von Bindungen bedingte Exaltation grundsätzlich von dem Inkrement der mehrfachen Bindung zweier Atome, dessen Höhe unabhängig von der Größe des Moleküls gefunden wird.

Als Schreibweise und zur Unterscheidung der molekularen und spezifischen Exaltation wurden die Bezeichnungen EM_n und $E\Sigma_n$ eingeführt. Daß diese letztere Größe sich gleichzeitig als ein praktischer allgemeiner Maßstab der Fehlergrenze für Verbindungen mit beträchtlich verschieden hohem Molekulargewicht erweist, davon soll die folgende kleine Zusammenstellung ein Bild geben:

	Molekulargewicht	$E M_{\alpha}^1)$	$E \Sigma_{\alpha}$
Anisol	108	+ 0,12	+ 0,13
Phenetol	122	+ 0,27	+ 0,22
Phenylisopropyläther . .	136	+ 0,34	+ 0,25
Phenylisoamyläther . .	164	+ 0,51	+ 0,31
Phenylcetyläther . . .	316	+ 1,31	+ 0,41

Als Maß der Dispersion erwies sich die Angabe des Ueberschusses (Minderbetrages) in Prozenten ausgedrückt und diese Größe berechnet den auf theoretischen Wert als sehr geeignet. Dabei stellte sich die für spektrochemische Beobachtungen wertvolle Tatsache heraus, daß die derart wiedergegebenen Dispersionsüberschüsse innerhalb knapper Fehlergrenzen — als solche wurden 4 % ermittelt — identische Prozentzahlen für die beiden Dispersionen $H_{\beta} - H_{\alpha}$ und $H_{\gamma} - H_{\alpha}$ liefern, wodurch auch direkte Dispersionsvergleiche unter Verbindungen möglich sind, bei denen einerseits nur die Indices für H_{γ} und H_{α} , anderseits nur für H_{β} und H_{α} bestimmt wurden²⁾. Im Gegensatz zu dieser Angabe in Prozenten erlauben dieselben Angaben der Dispersionsüberschüsse für die zu vergleichenden Körper hinsichtlich ihrer Höhe meist keinerlei Schluß:

		$EM_{\beta} - M_{\alpha}$	$EM_{\gamma} - M_{\alpha}$	$E \Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$
Styrol	$C_6H_5-CH=CH_2$	+ 0,35	+ 0,63	+ 45 %	+ 45 %
1,4-Diphenyl-1-äthylbuten-3	$C_6H_5-CH=CH-\underset{\substack{ \\ H_3C-CH_2-CH-C_6H_5}}{CH_2}$	+ 0,80	+ 1,39	+ 43 "	+ 46 "

Als Fehlergrenze für Dispersionsangaben kann man den Wert von $\pm 5-6\%$ betrachten; die ursprünglich zu $\pm 10\%$ aufgestellte Fehlergrenze erwies sich in der Praxis als zu weit gefaßt³⁾.

Mit dem Hilfsmittel einheitlicher Fehlergrenzen für optisch normale Fälle ließ sich die erste prinzipielle Frage, ob Exaltationen ausschließlich durch Konjugation ungesättigter Gruppen hervorgerufen

¹⁾ Atomrefraktionen nach Brühl. Im Verlaufe dieses Kapitels sind in weiteren Berechnungen stets die neuen Eisenlohrschen Äquivalente verwandt, soweit nicht das Gegenteil vermerkt ist. Ueber das geringe Ansteigen der Σ -Werte in diesen Benzolderivaten vgl. das S. 109 Gesagte.

²⁾ Größere Differenzen zwischen den beiden Dispersionsangaben stellen sich erst ein, wenn diese 50 % überschreiten.

³⁾ Vgl. hierzu z. B. S. 145.

werden, verhältnismäßig einfach beantworten und zwar bejahen¹⁾. Wo Ausnahmen bestanden, ließen sich solche durch die Darstellungsmethode erklären, welche zu keinen reinen, einheitlichen Produkten geführt hatte. Dagegen gestaltete sich der zweite Punkt der Untersuchung ziemlich kompliziert und veranlaßte im Laufe der Behandlung zu der erweiterten Fragestellung:

1. Bedingen konjugierte Doppelbindungen unter allen Umständen Erhöhung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens?

2. Läßt sich im Falle der Verneinung dieser Frage mit Sicherheit voraussehen, in welchen Substanzen mit konjugiertem System eine Exaltation auftritt und in welchen nicht?

3. Kann die Erkennung vorhandener optischer Exaltationen durch irgendwelche Umstände verhindert werden?

In der Tat wurde erstlich nachgewiesen, daß es Verbindungen mit konjugierten Systemen gibt, die recht schwache Exaltationen liefern, indem die Refraktionsdaten fast oder ganz normale Zahlen darstellen, während nur die in Prozenten ausgedrückten Dispersionsangaben fast immer noch auf die optische Anomalie des Systems hindeuten:

		E_{Σ_D}	$E_{\Sigma_p} - \Sigma_a$
Trimethylstyrol	$\begin{array}{c} \text{HC} \begin{array}{l} \nearrow \text{HC-CH} \\ \searrow \text{HC-CH} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	+ 0,34	+ 21 %
Carvon	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH-CH}_2 \\ \searrow \text{C-CH}_2 \end{array} \text{CH} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \\ \text{O} \end{array}$	+ 0,30	+ 21 %
Itaconsäurediamylester .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C} \text{---} \text{C}=\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{OC} \text{---} \text{CH}_2 \quad \text{OC} \text{---} \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 0,20	—
α -Aethyl- β -oxycarbäthoxyl- α, β -Crotonsäureäthylester	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{---} \text{C}=\text{C} \text{---} \text{C}=\text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{OC} \text{---} \text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 0,00	+ 5 %

Wo der Grund dafür zu suchen war, daß derartige konjugierte Systeme so schwach oder auch überhaupt nicht exaltierten, ließ sich nun mit den in den spezifischen Exaltationen zur Verfügung stehenden Vergleichungsmitteln an einem größeren Material nachweisen; und vor allem ließ sich zeigen, daß hier keine Willkür, sondern ein gesetzmäßiger Zusammenhang herrscht: Ganz allgemein setzt der Zutritt von Seiten-

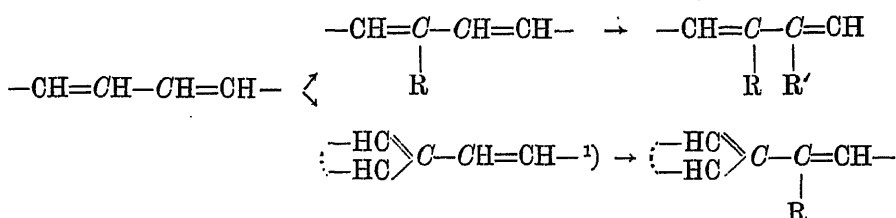
¹⁾ Von den bereits behandelten Ausnahmestellungen des Dreirings, des Vierlings und der semicyclischen Doppelbindung wird hier abgesehen.

ketten an ein zentrales Kohlenstoffatom eines konjugierten Systemes (C_2 und C_3 im System $-C_1=C_2-C_3=C_4-$) dessen optische Wirksamkeit herab; der Zutritt von Seitenketten an ein seitliches Kohlenstoffatom (C_1 und C_4) bewirkt dasselbe in geringerem Maße, während hierfür eine starke Wirkung erst in Betracht kommt, wenn gleichzeitig Seitenketten an ein zentrales Kohlenstoffatom treten; Ringbindungen spielen die Rolle von Seitenketten, und ferner addieren mehrere derartige Seitenketten ihre optische Wirkung.

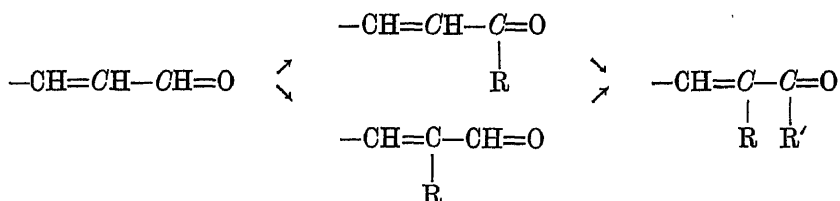
Es bedeutet also der Zutritt eines Substituenten an eines der an der Konjugation beteiligten Kohlenstoffatomie eine Schwächung des ungesättigten Charakters, die sich optisch in den verringerten Refraktions- und Dispersionsdaten anzeigt.

Der exaltierende Einfluß konjugierter Systeme sinkt entsprechend dem obigen Satze in folgender Richtung:

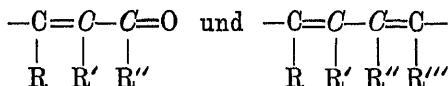
I. Konjugation von Aethylenbindungen.



II. Konjugation von Aethylen- und Carbonylbindungen.



Systeme mit weiteren seitlichen Substituenten wie



weisen naturgemäß einen noch stärkeren Rückgang der Exaltation auf.

Auwers und Eisenlohr unterscheiden hiernach in „gestört“ und „ungestört“ konjugierte Systeme; des weiteren ist in „einfach gestörte“ und „mehrfach gestörte“ Gruppierung zu trennen. Zu den mehrfach gestörten Systemen gehören sämtliche in der obigen Zu-

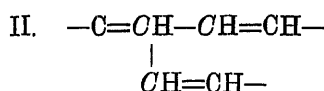
¹⁾ Mit dieser Schreibweise soll das konjugierte System, an dem der Benzolkern resp. cyclische Systeme beteiligt sind (störende Ringbindung), angedeutet werden.

Gehäufte und gekreuzte Konjugation.

Die Erklärung der variierenden Höhe von Exaltationen bei konjugierten Systemen läßt sich noch sehr viel weiter ausdehnen. Bei der Betrachtung der möglichen, aus drei untereinander konjugierten Aethylenbindungen bestehenden Systeme (abgesehen vom Benzolschema) ergeben sich zwei Möglichkeiten der Anordnung:



Fall der fortlaufenden „gehäuften“ Konjugation,



Fall der „gekreuzten“ Konjugation.

Der Fall der „gekreuzten“ Konjugation stellt ein System von zwei konjugierten Doppelbindungen dar, in das eine Störung eingreift; eine Störung, die gleichzeitig ihrerseits eine neue Konjugation bildet. Vom Gesichtspunkte der „Störung“ aus stellen die beiden Typen, „gehäuften“ und „gekreuzte“ Konjugationen, demnach zwei ganz verschiedene Fälle vor, als was sie sich auch hinsichtlich der Höhe ihrer Exaltationen bezeichnen. Die folgende Zusammenstellung enthält je drei zusammengehörige Systeme: „einfach“ konjugiert, „gekreuzt“ konjugiert und „gehäuft“ konjugiert, welche Beispiele den Reihen der acyclischen, der aromatischen und der alicyclischen Körper entnommen sind. Die angeführten Werte der „gekreuzten“ Konjugation sinken bei diesen Beispielen gegenüber dem ersten Fall beträchtlich (Störung), um in der „gehäuften“ Konjugation zu außerordentlicher Höhe emporzuschnellen (vgl. auch S. 130):

		$E \Sigma_D$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Aethylidenaceton . . .	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{O}$	+ 1,13	+ 38 %
Aethylidenacetessigester .	$\text{CH}_3-\text{CH}=\underset{\text{O}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{O}$	+ 0,51	+ 24 %
Sorbinsäuremethylketon .	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{O}$	+ 3,34	+ 142 % ($H_\beta - H_\alpha$)
Styrol	$\text{HC} \begin{matrix} \diagup \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH} \end{matrix} \text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+ 1,13	+ 45 %
Atropasäureäthylester . .	$\text{HC} \begin{matrix} \diagup \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH} \end{matrix} \text{C}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{O}}{\text{C}}=\text{CH}_2$	+ 0,51	+ 27 %

		$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Zimtsäureäthylester . . .	$\text{HC} \begin{array}{c} \text{CH-CH} \\ \text{CH=CH} \end{array} \text{C-CH=CH-C=O} \\ \text{OC}_2\text{H}_5$	+ 2,10	+ 105 %
1,4-Dimethylcyclohexadien- (-1,3)	$\text{CH}_3\text{-C} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{CH-CH} \end{array} \text{C-CH}_3$	+ 0,84	+ 43 %
Methylester der 1,4-Di- methylcyclohexadien- (1,3)-carbonsäure-2 . . .	$\text{CH}_3\text{-C} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{C-CH} \end{array} \text{C-CH}_3$	- 0,07	+ 12 %
1-Methylcyclohexen-(1)-me- thencarbonsäureäthyl- ester-3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-O-C=O} \\ \text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{C=CH} \end{array} \text{C=CH-C=O} \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{OC}_2\text{H}_5$	+ 2,44	+ 135 %

Ein späterer Abschnitt wird die Behandlung der „gehäuften“ und „gekreuzten“ Konjugation vom Gesichtspunkte der einzelnen möglichen Fälle noch einmal aufzunehmen haben.

5. Normalwerte.

Es war bereits an einer früheren Stelle erwähnt worden, daß entsprechende Systeme homologer Reihen bei Benützung der spezifischen Exaltationen identische Exaltationen liefern; das bedeutet, daß eine Verlängerung der Kette die optische Wirksamkeit der konjugierten Systeme nicht beeinflußt:

		Exaltation für			
		Σ_a	Σ_γ	$\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Styrol	$\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH-CH} \\ \text{CH=CH} \end{array} \text{C-CH=CH}_2$	+ 1,10	+ 1,13	+ 45 %	+ 45 %
β -Methyl- styrol	$\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH-CH} \\ \text{CH=CH} \end{array} \text{C-CH=CH-CH}_3$	+ 1,09	+ 1,19	+ 43 %	+ 48 %
1,4-Di- phenyl- 1-äthyl- buten-(3)	$\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH-CH} \\ \text{CH=CH} \end{array} \text{C-CH=CH-CH}_2\text{-CH-C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{-CH}_3$	+ 1,08	+ 1,15	+ 43 %	+ 46 %
Mittel		+ 1,09	+ 1,16	+ 44 %	+ 46 %

Es entspricht demnach einem konjugierten System bestimmter Form für die spezifische Exaltation eine bestimmte Größe, ein sogenannter

„Normalwert“, der für die ganze Gruppe gilt. Für konjugierte Systeme, welche durch „Störungen“ anderer Art wie in den obigen Beispielen (zentral eingreifende Ringbindung) bedingt sind, werden andere „Normalwerte“ aufzustellen sein; dadurch, daß die Länge der störenden Seitenketten für die Höhe der Exaltation ebenfalls ohne wesentlichen Belang ist, wie z. B. die Zusammenstellung der Alkylphenylketone zeigen soll,

		Exaltation für			
		Σ_a	Σ_D	$\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Acetophenon . .	$\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH=CH} \diagup \end{array} \text{C-C=O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+ 0,60	+ 0,65	+ 32 %	+ 35 %
Propiophenon ¹⁾ .	$\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH=CH} \diagup \end{array} \text{C-C=O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+ 0,43	+ 0,47	+ 28 %	+ 30 %
Isobutyrophenon ¹⁾ .	$\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH=CH} \diagup \end{array} \text{C-C=O} \\ \\ \text{CH-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+ 0,51	+ 0,53	+ 26 %	+ 31 %
Isovalerophenon ¹⁾ .	$\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH=CH} \diagup \end{array} \text{C-C=O} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH-CH}_3 \end{array}$	+ 0,48	+ 0,52	+ 29 %	+ 30 %

ergibt sich von dem Gesichtspunkte aus, daß sowohl für ein System $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ wie $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ usf. nur je ein „Normalwert“ festzustellen ist, eine ganz neue, und zwar quantitative Basis für spektrochemische Arbeiten.

Da nun aber offenkettenförmige und cyclische Verbindungen nach Auwers und Eisenlohr durch störende Substituenten optisch verschieden beeinflusst werden, sind solche Normalwerte in genügender Anzahl ebenso für offenkettenförmige wie cyclische Gebilde unter dem Gesichtspunkte der Unterscheidung nach den Konjugationsmöglichkeiten und der verschiedenen, durch verschiedene Störungen entstehenden neuen Körpergruppen (z. B. Aldehyd, Keton, Säure und Ester) aufzustellen. (Eine Zusammenstellung aller bisher untersuchter Typen zum Zwecke der Verwendung für Konstitutionsbestimmungen ist im Journ. f. prakt. Chemie [2] 84, S. 32—36 [1911] gegeben.)

¹⁾ Murawski, Diss. Greifswald 1911.

Für nicht allzu hohe Exaltationszahlen, wie sie bei aus zwei Doppelbindungen zusammengesetzten Konjugationen resultieren, liefern die spezifischen Exaltationen für H_α und D einerseits, für $H_\beta - H_\alpha$ und $H_\gamma - H_\alpha$ andererseits, wie bereits S. 119 dargelegt wurde, beinahe identische Werte (vgl. auch die obigen Tabellen!). Solche Normalwerte für spezifische Refraktion und Dispersion (Angabe in Prozenten) in abgekürzter Form enthält die folgende Zusammenstellung, welche die einzelnen Körperklassen nur in knapper Form hinsichtlich ihrer optischen Werte behandelt¹⁾.

Körperklasse	Konjugiertes System	E Σ Refr.	E Σ Disp.
Aliphatische Kohlenwasserstoffe	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	1,90	50 %
	$-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}-$	1,10	—
Styrole	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH} \end{array} \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$	1,10	45 %
	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH} \end{array} \text{C}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}-$	0,70	30 %
	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH} \end{array} \text{C}-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\underset{\text{R}'}{\text{C}}-$	0,45	20 %
Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe	$\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{R}' \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}- \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	0,8—1,2	40 %
	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}- \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{R} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \end{array}$		
Aldehyde	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	1,80	50 %
	$-\underset{\text{R}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}=\text{O}$		
	$-\text{CH}=\underset{\text{R}}{\text{C}}-\text{CH}=\text{O}$	1,25	45 %
	$\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{C}=\text{CH}=\text{O}$		

¹⁾ Journ. pr. Chem. (2) 84, 28/29 [1911].

Körperklasse	Konjugiertes System	E Σ Refr.	E Σ Disp.
Ketone	acyclisch $\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	0,90	30—40 %
	acyclisch u. cyclisch $\begin{array}{c} -\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{R} \end{array}$	0,85	30—40 %
	$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{R} \end{array}$	0,50	—
Säuren	$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	1,10	40 %
	$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{OH} \end{array}$	0,80	—
Ester	$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	0,80	30 %
	$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{R}' \quad \text{OR} \end{array}$	0,50	20 %

Diese Normalwerte bedürfen noch weiterer Ergänzung, wie auch ein Teil dieser Zahlen im Original als nicht ganz sicher bezeichnet wird. Solche Werte möglichst lückenlos dem Chemiker zu konstitutionellen Arbeiten hier und auf erweitertem Gebiet, z. B. bei stickstoffhaltigen Körpern usf., zur Verfügung zu stellen, scheint eine der nächstliegenden Hauptaufgaben der heutigen Spektrochemie zu sein.

Das Wesentliche ist hierbei die allgemeine Anwendbarkeit der Normalwerte. Aus dem sehr umfangreichen Material, das der Literatur entnommen war, blieben nur ganz wenige Fälle übrig, die sich diesen Gesetzmäßigkeiten nicht einfügten. Was übrig blieb, konnte zum allergrößten Teil durch die experimentelle Nachprüfung dementiert werden, oder es war die Reinheit oder die Formulierung solcher Verbindungen zu beanstanden.

Die Betrachtungen haben gezeigt, in welchem Sinne die anfangs gestellten Hauptfragen zu beantworten sind; sie sind noch einmal dahin zusammenzufassen: es besteht ein gesetzmäßiger Zusammenhang zwischen der Struktur eines konjugierten Systems und der Höhe seiner Exaltation; Störung der Konjugation vermindert die Exaltation unter Umständen bis zum Verschwinden derselben. An der Hand der aufgestellten Normalwerte ist man imstande, vorauszusagen, ob dieses oder jenes

System überhaupt eine Exaltation liefern wird, und in welcher Höhe sie zu erwarten ist.

Auch die Zusatzfrage: Kann die Erkennung optischer Exaltationen durch irgendwelche Umstände verhindert werden? versuchten die genannten Arbeiten zu beantworten. Oxydation wie Polymerisation — und diese letztere Eigenschaft ist die sehr viel verbreitetere — bewirken ein unverhältnismäßig starkes Ansteigen der Dichte gegenüber dem Brechungsindex, so daß im Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$ für die Molekularrefraktion zu niedere Werte erhalten werden. Eine Erkennungsmethode, die diese Ursachen, und zwar womöglich optisch getrennt ermitteln läßt, konnte nicht gefunden werden. Oxydations- oder Polymerisationsvorgänge sind nur dadurch zu verfolgen, daß die Dichtebestimmungen innerhalb gewisser Zeiträume wiederholt werden; eine ständig steigende Dichte weist auf Polymerisation oder Oxydation hin, die in den optischen Daten auch vielfach dadurch auffällt, daß die Refraktionswerte Minderbeträge, die Dispersionszahlen dagegen noch kleine Ueberschüsse oder normale Werte liefern. Ein derartiges typisches Beispiel für den Polymerisationsgang bildet das

Cyclopentadien	$ \begin{array}{c} \text{HC} - \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} $	gefunden berechnet	M_a	M_D	$M_D - M_a$
			21,64	21,80	0,88 ¹⁾
			22,12	22,23	0,87

— 0,48	— 0,48	+ 0,01
--------	--------	--------

Die Dichte des Körpers betrug nach der Destillation		d_{20}^{20}
	20 Minuten	0,7999
	35 "	0,8036
	16 Stunden	0,8047

6. Konjugierte Carbonylgruppen.

Von konjugierten Systemen mehrfacher Bindungen wäre noch der Fall der konjugierten Carbonylbindungen $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ besonders zu erwähnen, den Brühl als optisch normal erklärt (S. 111), und auf den die erwähnten Arbeiten von Auwers und Eisenlohr nicht eingehen²⁾.

Die Konjugation $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ nimmt schon deshalb den anderen konjugierten Systemen $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ und $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ gegenüber eine Sonderstellung ein, weil ein derartiges System fast ausschließlich in der zwei-

¹⁾ Brühl-Conradysche Äquivalente.

²⁾ Die von Smedley (Journ. chem. Soc. 95, 218 [1909]) betonte Exaltation von aromatischen Körpern mit benachbarten Carbonylgruppen $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CO}-$ ist natürlicherweise nur die Folge von konjugierter Stellung der Benzoldoppelbindung und der α -ständigen Carbonylgruppe.

fach gestörten Form vorkommt. Den einzigen Fall des ungestörten Systems bildet das Glyoxal $\text{HC}=\text{O}$, das vor wenigen Jahren in seiner



monomeren Form von Harries und Temme¹⁾ dargestellt und in bezug auf die Refraktion untersucht wurde; seine hier folgenden Daten sind berechnet auf Grund der neuen Äquivalente und unter Verwendung des genauen Molekulargewichtes:

	M_D
Gefunden . . . $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	11,91
Berechnet für $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	11,46
EM_D	+ 0,45
ES_D	+ 0,78

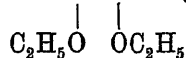
d. h. bei Berücksichtigung der spezifischen Exaltation liefert das Glyoxal einen Ueberschuß von beträchtlicher Höhe, der insofern einen Minimalwert der wirklichen Größe darstellt, als dieser Dialdehyd sich äußerst schnell polymerisiert²⁾. Ein einfach gestörtes System läge im Brenztraubenaldehyd $\text{O}=\text{CH}-\text{C}=\text{O}$ vor; eine Untersuchung dieses durch



größtes Polymerisationsvermögen ausgezeichneten Körpers in seiner monomeren Form war bisher nicht möglich. Das zweifach durch Methyl gestörte System des Diacetyls $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ gibt nach den Beobachtungen



von Brühl und Nasini ebenfalls noch eine, allerdings recht schwache Exaltation: $ES_D = +0,31$, während die zweifache stärkere Störung durch eine Oxalkylgruppe im Oxalsäureäthylester $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ gerade die



Daten der Fehlergrenze erreichen läßt; $ES_D = +0,20$.

Das konjugierte System $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ nimmt hiernach gegenüber den beiden anderen möglichen Formen von konjugierten Doppelbindungen ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ und $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$) durchaus keine prinzipielle Sonderstellung ein. Wenn solche Systeme vielfach sich als optisch normal erweisen, so ist der Grund hierzu in der gehäuften Störung, in manchen

¹⁾ Ber. 40, 167 [1907].

²⁾ Ein eigener Versuch, der vor allem die Dispersion zu messen beabsichtigte, ergab schon im Pyknometer das Festwerden der polymerisierenden Substanz, obwohl mit möglichster Beschleunigung gearbeitet wurde.

Fällen auch in der ausgeprägten Neigung der Körper sich zu polymerisieren (Glyoxal, Brenztraubenaldehyd) zu suchen.

7. Konjugierte Systeme mit mehr als zwei an der Konjugation beteiligten mehrfachen Bindungen.

Ueber die prinzipielle Verschiedenheit solcher Systeme mit gehäufter ($-C=C-C=C-C=C-$) und gekreuzter Konjugation ($-C=C-C=C-$)



hinsichtlich des optischen Verhaltens war schon an einer früheren Stelle die Rede (S. 123). Auch diese Fälle wurden durch Auwers und Eisenlohr¹⁾ vom Gesichtspunkte der Normalwerte an einem möglichst großen Material untersucht, wobei sich die im folgenden wiedergegebenen Sätze ergaben.

I. Gehäufte Konjugation.

1. Systeme mit gehäufter Konjugation aus drei Aethylenbindungen ($-C=C-C=C-C=C-$) oder zwei Aethylenbindungen und einer endständigen Carbonylgruppe ($-C=C-C=C-C=O$) exaltieren sehr stark; und zwar pflegt die Höhe der Exaltation bei derartigen Systemen für Refraktion wie Dispersion ungefähr das Dreifache und darüber zu betragen wie bei den entsprechenden einfach konjugierten Gruppen:

		$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Styrol . .	$CH \begin{array}{c} \diagup CH-CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup \end{array} C-CH=CH_2$	+ 1,10	+ 1,13	+ 45%	+ 45%
Phenylbutadien . .	$CH \begin{array}{c} \diagup CH-CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup \end{array} C-CH=CH-CH=CH_2$	+ 3,51	+ 3,69	+ 110%	+ 130%
Benzaldehyd	$CH \begin{array}{c} \diagup CH-CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup \end{array} C-CH=O$	+ 0,99	+ 1,02	+ 45%	+ 45%
Zimtaldehyd	$CH \begin{array}{c} \diagup CH-CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup \end{array} C-CH=CH-CH=O$	+ 3,19	+ 3,44	+ 141%	+ 160%
Benzoessäure-äthylester	$CH \begin{array}{c} \diagup CH-CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup \end{array} C-C=O$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad OC_2H_5$	+ 0,43	+ 0,49	+ 26%	+ 26%
Zimtsäure-äthylester	$CH \begin{array}{c} \diagup CH-CH \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup \end{array} C-CH=CH-C=O$ $\quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \quad \quad OC_2H_5$	+ 1,95	+ 2,10	+ 92%	+ 105%

¹⁾ Journ. pr. Chem. (2) 84, 87 [1911].

		$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Fumarsäurediäthylester	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{HC}=\text{CH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{O} \end{array}$	+ 0,65	+ 0,67	+ 25%	+ 28%
Maleinsäurediäthylester	$\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}=\text{O} \quad \text{O}=\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 0,33	+ 0,34	+ 11%	+ 12%

II. Gekreuzte Konjugation.

1. Greift in eine Konjugation von doppelten Bindungen ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ oder $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$) eine Seitenkette derart ein, daß eine in ihr enthaltene Aethylenbindung eine neue Konjugation bedingt, so resultiert eine Exaltation, die der Höhe nach der des erstgenannten, nicht durch die neue Seitenkette gestörten Systems ungefähr entspricht:

		$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
Hexadien-2,4	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	+ 1,96	+ 2,03	+ 52%	+ 52%
p-Dimethylsemi- benzol ¹⁾	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}=\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C}=\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}=\text{CH} \end{array}$	+ 1,86	+ 1,95	+ 54%	+ 58%
β -Methylstyrol	$\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH}-\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	+ 1,09	+ 1,19	+ 43%	+ 48%
α -Phenyl- β -Me- thylstyrol	$\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH}-\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$ <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$ </div>	+ 0,92	+ 1,01	+ 36%	+ 38%
Benzaldehyd	$\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH}-\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}-\text{CH}=\text{O}$	+ 0,99	+ 1,02	+ 45%	+ 49%
Benzophenon	$\begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{CH}-\text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}-\text{C}=\text{O}$ <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{HC} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{array}$ </div>	+ 0,98	+ 1,09	+ 44%	—

¹⁾ Auwers und Müller, Ber. 44, 1595 [1911].

2. Ist dagegen an der gekreuzten Konjugation wenigstens eine Oxalkylgruppe beteiligt, so findet eine beträchtliche Herabminderung statt, die bei cyclischen Verbindungen für die Refraktion zu völlig normalen Werten führen kann:

		$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Atropasäureäthylester	$\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH-CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH=CH} \diagup \end{array} \text{C-C=CH}_2 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O-C=O} \end{array}$	+ 0,48	+ 0,51	+ 23%	+ 27%
Aethylidenacetessigester	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH=C-}-\text{C=O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3\text{-C=O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 0,48	+ 0,51	+ 23%	+ 24%
Aethylidenmalonsäure- diäthylester . . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH=C-C=O} \\ \quad \quad \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{O-C=O} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 0,26	+ 0,27	+ 12%	+ 13%
1,4-Dimethylcyclohexa- dien-(1,3)-carbon- säuremethylester-2 .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2\text{-CH}_2 \diagdown \\ \diagdown \text{C-CH} \diagup \end{array} \text{C-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{O-C=O} \end{array}$	+ 0,05	+ 0,07	+ 11%	+ 12%

Dieser zweiten Art von Konfiguration waren auch die durch ihre niedrigen Exaltationen typischen Beispiele auf S. 123|124 entnommen.

Auch für derartig mehrfach konjugierte Systeme wurden für die verschiedenen Gruppen „Normalwerte“ aufgestellt, welche freilich in Hinblick auf die hier vergrößerte Variationsmöglichkeit nur Mittelzahlen darstellen, in Anbetracht der meist sehr hohen Exaltationswerte aber praktisch völlig genügen¹⁾:

Körperklasse	Konjugiertes System	$E\Sigma_{\text{Refr.}}$	$E\Sigma_{\text{Disp.}}$
Kohlenwasserstoffe	$\begin{array}{c} \text{--CH=C-CH=CH-CH=CH--} \\ \\ \text{R} \end{array}$	3,4	130%
	$\begin{array}{c} \text{--CH=CH--C-C=CH--} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH} \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{CH} \end{array}$	1,0	49%

¹⁾ Journ. pr. Chem. (2) 84, 119 [1911].

Körperklasse	Konjugiertes System	E $\Sigma_{\text{Refr.}}$	E $\Sigma_{\text{Disp.}}$
Aldehyde	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---CH=CH---CH=O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	3,3	150%
Ketone	$\begin{array}{c} \text{---CH=CH---CH=CH---C=O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	3,3	145%
	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---CH=CH---C=O} \\ \qquad \qquad \\ \text{R}' \qquad \qquad \text{R} \end{array}$	2,7	110%
	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---CH=C---C=O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{R}' \qquad \qquad \text{R}'' \text{ R} \end{array}$	2,1	95%
	$\begin{array}{c} \text{---CH} \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---CH} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---CH} \quad \text{CH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	1,0	45%
Ester	$\begin{array}{c} \text{---CH=CH---CH=CH---C=O} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	2,4	120%
	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---CH=CH---C=O} \\ \qquad \qquad \\ \text{R}' \qquad \qquad \text{OR} \end{array}$	2,0	100%
	$\begin{array}{c} \text{---CH=C---CH=C---C=O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{R}' \qquad \qquad \text{R}'' \text{ OR} \end{array}$	1,5	75%
	$\begin{array}{c} \text{---CH=CH---C---C=O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH} \qquad \text{OR} \end{array}$	0,5	25%

Konjugationen mit beteiligten Acetylenbindungen wurden bisher nicht in den Bereich von „Normalwerten“ gezogen; in den Untersuchungen von Moureu¹⁾ würde hierfür ein ganz stättliches Material zur Verfügung stehen.

Die von Auwers und Eisenlohr aufgestellten Gesetzmäßigkeiten verlangen deshalb eine breitere Behandlung, weil sie die Exaltationen als quantitative Werte behandeln, welche für eine jede Gruppierung charakteristisch sind; so war auch in dieser Behandlung sehr viel mehr auf einzelne Sonderfälle einzugehen, während die Brühlschen qualitativ betrachteten Gesetzmäßigkeiten über Exaltation sich sehr allgemein behandeln ließen.

¹⁾ Ann. chim. phys. (8) 7, 536 [1906].

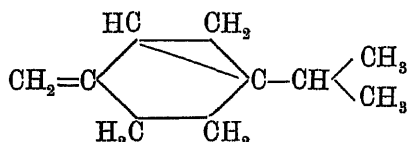
Das Wesen des Dreirings, Vierrings und der semicyclischen Doppelbindung.

Die optischen Aeußerungen des Dreirings, Vierrings und der semicyclischen Doppelbindung waren schon an anderer Stelle kurz behandelt worden (S. 89 u. 92). An dieser Stelle wäre die Frage an der Hand der neuesten einschlägigen Arbeiten von dem Gesichtspunkte aufzunehmen: Sind die Mehrbeträge, welche sich bei im Molekül vorhandenem Dreiring, Vierring und semicyclischer Doppelbindung äußern, Inkremente von der Art der Inkremente der Aethylen- und Acetylenbindung oder ähneln sie dem Charakter der Exaltationen? Das heißt, es ist zu untersuchen, ob diese Mehrbeträge unabhängig vom Molekulargewicht der Verbindung sind oder nicht.

1. Dreiring.

Während Tschugajeff¹⁾ die Inkremente des Dreirings nur für die Refraktion (Strahl D) festlegte (S. 90), berücksichtigt eine neue Arbeit von Oestling²⁾ den Einfluß des Dreiringes auf Refraktion und Dispersion, wobei zur Ableitung der Inkremente neben den Daten der Literatur eine Reihe von eigenen Beobachtungen verwandt wird.

Daß auch der Dreiring in benachbarter Stellung zu einer Doppelbindung als Konjugationswirkung eine Exaltation bewirkt, war bereits an den hohen Ueberschüssen des Sabinens durch Semmler³⁾ [I],



Wallach⁴⁾ [II] und Auwers, Roth und Eisenlohr⁵⁾ [III] beobachtet worden und galt für feststehend:

¹⁾ Ber. **33**, 3122 [1900].

²⁾ J. Oestling, Spektrochemische und thermochemische Studien in der Cyclopropan- und Cyclobutanreihe, Sonderdruck (Greifswald 1911) und Journ. chem. Soc. **101**, 457 (1912).

³⁾ Ber. **33**, 1464 [1900].

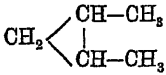
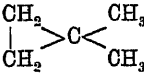
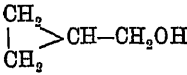
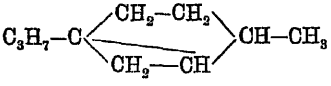
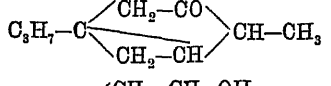
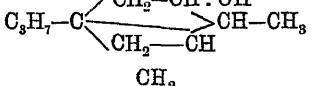
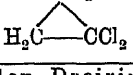
⁴⁾ Ann. **350**, 163 [1906].

⁵⁾ Ann. **373**, 268 (1910).

	Ueberschuß für			
	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Gefunden I	—	44,9	—	—
" II	—	44,88	—	—
" III	44,62	44,87	0,89	1,45
Berechnet für $C_{10}H_{16}$ $\sqrt{\quad}$	43,29	43,51	0,75	1,21
EM für III	+ 1,33	1,36	+ 0,14 = + 19 %	+ 0,24 = + 20 %

Demgemäß ist das Material in unkonjugierte und konjugierte Fälle zu sondern, um die Frage nach dem Charakter der durch den Dreiring bedingten Erhöhung beantworten zu können.

I. Unkonjugierte Systeme.

		Inkrement			
		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$ ¹⁾	$M_\gamma - M_\alpha$
Dimethyl-1,2-Cyclopropan		+ 0,68	+ 0,68	+ 0,04	+ 0,05
Dimethyl-1,1-Cyclopropan			+ 0,67 ²⁾ + 0,77		
Cyclopropylcarbinol			+ 0,71		
Thuja		+ 0,69	+ 0,70	+ 0,03	+ 0,04
Thujon		+ 0,72 + 0,70	+ 0,76 + 0,70	+ 0,04 + 0,04	+ 0,02 + 0,01
Thujylalkohol		+ 0,58	+ 0,62	+ 0,05	+ 0,04
Dichlorocyclopropan		+ 0,55	+ 0,56	+ 0,05	+ 0,03
Mittleres Inkrement für den Dreiring, bei optisch normalen Verbindungen ³⁾		+ 0,65	+ 0,68	+ 0,04	+ 0,03

¹⁾ In die Oestlingschen Daten eingesetzt.

²⁾ Liegen von einem Körper mehrere Bestimmungen vor, so werden diese hier einzeln aufgeführt. Ueber deren Beobachter vgl. Oestling a. a. O.

³⁾ Die aufgeführten polycyclischen Körper Cyclen, β -Bornylen und β -Pinolen werden in dieser Zusammenstellung weggelassen, da die Struktur dieser Gebilde nicht feststeht.

II. Ungestört konjugierte Systeme.

		M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Vinylcyclopropan . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	+ 0,71	+ 0,75 + 0,82	—	+ 0,08 = 11 %
Cyclopropylaldehyd .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}-\text{CH}=\text{O}$	—	+ 0,90	—	—

(Die Zusammenstellung der gestört konjugierten Systeme siehe auf S. 188 u. 139.)

Nach diesem Material ergibt sich:

I. In Verbindungen mit einem Dreiring in unkonjugierter Stellung ergibt sich für diesen ein Wert, der unabhängig vom Molekulargewicht ist, und dessen Refraktionsinkrement im Mittel für $H_a = 0,65$, für $D = 0,70$ ¹⁾ Einheiten beträgt; denn unter Bezug auf ein einheitliches Molekulargewicht 100 (Σ -Werte) fallen die Refraktionschwankungen, besonders daneben auch die der Dispersion im Vergleich zu den molekularen Daten sehr beträchtlich aus, z. B.:

		M-G.	Inkrement			
			Σ_D	$\Sigma_\gamma - \Sigma_a$	M_D	$M_\gamma - M_a$
Dimethyl-1-2-Cyclopropan	C_6H_{10}	70,08	+ 0,97	+ 9 %	+ 0,68	+ 0,05
Thujylalkohol	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	154,1	+ 0,40	+ 2 %	+ 0,62	+ 0,04

d. h. den Verbindungen mit kleinem Molekulargewicht kommen gegenüber den Verbindungen von hohem Molekulargewicht gar nicht vergleichbare spezifische Ueberschüsse zu, wogegen die reinen Ueberschüsse der molekularen Refraktionen identische Werte liefern. Die Dispersionsüberschüsse sind kaum wahrnehmbar, meist 2—4 %; dem Dreiring in unkonjugierter Stellung kommt hiernach für die Dispersion kein deutlich wahrnehmbares Inkrement zu.

II. Befindet sich ein Dreiring in ungestört konjugierter Stellung zu einer doppelten Bindung, so tritt eine wenn auch meist nur schwache Exaltation auf; die Dispersion überschreitet mit einem Mehrbetrag von 10 % die berechneten Werte nun deutlich. Die Höhe des Ueberschusses über das Inkrement des Dreiringes hinaus ist in diesem Falle vom Molekulargewicht abhängig, ebenso wie dies bei derartigen gestörten Systemen mit der Art der Gruppierung zusammenhängt. Die Dispersion ist auch bei gestört konjugierten Systemen deutlich anomal, z. B.:

¹⁾ Oestling gibt als Wert des Dreiring-Inkrementes für H_a 0,67, für D 0,71 Einheiten an.

III. Konjugierte Systeme mit Störung.

		Ueberschuß für			
		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Körper mit einer Störung					
Cyclopropancarbonsäure		+ 0,65	+ 0,67	+ 0,04	+ 0,06
Cyclopropancarbonsäuremethylester		+ 0,67	+ 0,68	+ 0,04	+ 0,07
Cyclopropancarbonsäuremethylester		+ 0,63	+ 0,66	+ 0,04	+ 0,07
β -Thujen		—	+ 0,78	—	—
α -Thujen		—	+ 0,72	—	—
Sabinaketon		+ 0,65	+ 0,67	+ 0,06	+ 0,07
Sabinaketon		+ 0,89	+ 0,92	—	+ 0,12
Caron		+ 0,99	+ 1,08	+ 0,11	+ 0,12
α -Tanacetonketocarbonsäuremethylester		+ 0,70	+ 0,73	+ 0,08	+ 0,10

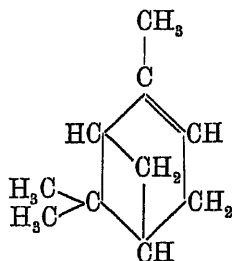
α -Tanacetondicarbon säuredimethylester . .		+ 0,62	+ 0,65	+ 0,06	+ 0,08
Sabinen (semicyclische Doppelbindung!) . .		+ 1,33	+ 1,36	+ 0,14	+ 0,24
Mit dem Dreiring verbunden zwei konjugierter Doppelbindungen; zwei Störungen					
1,2-Cyclopropan-dicarbon säure-1,2-dimethylester		+ 0,77	+ 0,81	+ 0,07	+ 0,09
1,1-Cyclopropan-dicarbon säure-1,1-dimethylester		+ 0,68	+ 0,71	+ 0,05	+ 0,06
1,1-Cyclopropan-dicarbon säure-1,1-diäthylester		+ 0,71	+ 0,74	+ 0,04	+ 0,07 ¹⁾

¹⁾ Die Daten in den Tabellen bei Oestling variieren vielfach gegen die Originalangaben, auf die allein Bezug genommen wurde.

		$E \Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$
Cyclopropan-carbonsäure . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	+ 12 % + 14
Cyclopropan-carbonsäure- methylester	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	+ 10
Sabinaketon	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH} \end{array} \text{C}=\text{O}$	+ 12

2. Vierring.

Das von Wallach dem Vierring zugeschriebene Refraktionsinkrement von 0,4 Einheiten (S. 91) galt vielfach als eine noch zu bestätigende Erscheinung, einmal weil die Höhe dieses Ueberschusses sich bedenklich der früher üblichen Fehlergrenze näherte, des weiteren, weil diese Beobachtung nur an Pinenpräparaten festgestellt war. Daß ein kleiner Ueberschuß sich für das α -Pinen



auch bei Zugrundelegen der spezifischen Exaltation in den Refraktionswerten andeutet, zeigten neuere Untersuchungen¹⁾:

	Exaltation für		
	Σ_{α}	Σ_D	$\Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$
d- α -Pinen . . .	+ 0,28	+ 0,29	+ 3 %
l- α -Pinen . . .	+ 0,28	+ 0,35	+ 3 „

Die genannte Arbeit von Oestling beschäftigt sich auch mit dem Inkrement des Vierrings an einem größeren Material von teils eigenen, teils der Literatur entnommenen Bestimmungen. Aus seinem zusammengestellten Material geht hervor, daß der Vierring in benachbarter Stel-

¹⁾ Auwers, Roth und Eisenlohr l. c.

lung zu einer Doppelbindung in optischer Hinsicht keiner besonderen Konjugationswirkung fähig ist, so daß im Falle des Vierringes die Körper nicht vom Gesichtspunkt der konjugierten und unkonjugierten Systeme aus getrennt zu behandeln sind.

(Die Zusammenstellung des Materials siehe auf S. 142 u. 143.)

Das Mittel aus den Zahlen, welche die Zusammenstellung aufführt, und das den Wert für das Inkrement des Vierrings vorstellt, ergibt sich zu

$$\begin{array}{cccc} M_a & M_D & M_\beta - M_a & M_\gamma - M_a \\ + 0,45 & + 0,46 & + 0,04 & + 0,04, \end{array}$$

womit der deutlichen Erhöhung der Refraktionsdaten eine kaum wahrnehmbare Beeinflussung der Dispersion gegenübersteht; die entsprechenden von Oestling angegebenen Refraktionsinkremente sind:

$$\begin{array}{cc} M_a & M_D \\ + 0,45 & + 0,48. \end{array}$$

Die Zusammenfassung von Oestling über den optischen Charakter des Dreirings und Vierrings lautet:

I. Sowohl der Kohlenstoff-Dreiring als der -Vierring wirken erhöhend auf die Molekularrefraktion ein. Der Dreiring zeigt für M_a ein Inkrement von $+ 0,67^1)$ und für M_D von $+ 0,71$; der Vierring wieder für $M_a + 0,45$ und für $M_D + 0,48$.

II. Eine kleine Refraktionsexaltation ($E_{\Sigma_D} = ca + 0,2$) ist deutlich merkbar, wenn der Dreiring mit einer Doppelbindung konjugiert ist. Diese Exaltation scheint jedoch durch Störungen der Konjugation zu verschwinden.

III. Auf die Molekulardispersion wirkt weder der Dreiring noch der Vierring merkbar erhöhend ein.

IV. Die Konjugation eines Dreirings mit einer Doppelbindung erhöht das Dispersionsvermögen der Substanz um ungefähr 10 %.

3. Semicyclische Doppelbindung.

Schwieriger als beim Dreiring und Vierring ist die Frage, ob eine Abhängigkeit des Ueberschusses vom Molekulargewicht vorliegt, für die semicyclische Doppelbindung zu entscheiden, zumal Körper von diesem Typus meist nur äußerst schwer in wirklich reiner Form darzustellen sind. Auwers und Ellinger²⁾ nahmen die Frage

¹⁾ Die Angaben der maximalen Schwankungen, die offenbar unrichtig sind (z. B. für den Dreiring $M_a \pm 0,013$), werden hier nicht wiedergegeben.

²⁾ Ann. 387, 200 [1912].


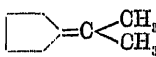




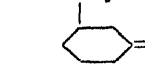


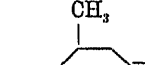
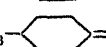
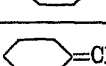
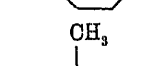
		Inkrement			
		M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Cyclobutanon ¹⁾	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CO} \end{array}$	—	+ 0,49	—	—
Cyclobutanol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH.OH} \end{array}$	—	+ 0,42	—	—
Cyclobutylcarbinol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH.OH} \end{array}$	+ 0,52	+ 0,53 + 0,51	+ 0,00	+ 0,02
Cyclobutancarbonsäure	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH.OH} \end{array}$	+ 0,47	+ 0,49	+ 0,02	+ 0,04
Cyclobutancarbonsäureäthylester	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH.CO.OH} \end{array}$	+ 0,46	+ 0,46	+ 0,03	+ 0,02
Cyclobutancarbonsäureäthylester	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH.CO.OH} \end{array}$	+ 0,40	+ 0,43	+ 0,02	+ 0,03
Cyclobutandicarbonsäure- 1,1-diäthylester	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-C} \begin{array}{l} \text{CO.OCH}_3 \\ \text{CO.OCH}_3 \end{array} \end{array}$	—	+ 0,37	—	—
Cyclobutandicarbonsäure- 1,2-dimethylester	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH.CO.OCH}_3 \end{array}$	+ 0,52	+ 0,54	+ 0,01	+ 0,03
Cyclobutancarbonsäurecyclobutyl- ester	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH.O} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{CO-CH-CH}_2 \end{array} \end{array}$	—	(+ 0,84 : 2) = 0,42	—	—
Cyclobutancarbonsäure-Methyl- Cyclo-butylester	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-O} \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{-CH}_2 \\ \text{CO-CH-CH}_3 \end{array} \end{array}$	—	(+ 0,97 : 2) = 0,48	—	—

Pinen		+ 0,46	—	+ 0,07	—
		+ 0,88	+ 0,41	+ 0,05	+ 0,05 ²⁾
		+ 0,87	+ 0,38	+ 0,05	+ 0,04
Nopinon		+ 0,51	+ 0,57	+ 0,06	+ 0,06
Pinonsäuremethylester		+ 0,40	+ 0,44	+ 0,35	+ 0,05
Norpinonsäuremethylester		+ 0,44	+ 0,48	+ 0,03	+ 0,04
Glykol aus Pinsäureester		+ 0,28	+ 0,31	+ 0,03	+ 0,03
Spiroheptandicarbonsäuredimethylester		(+ 1,12 : 2 =) + 0,56	(+ 1,13 : 2 =) + 0,57	(+ 0,12 : 2 =) + 0,06	(+ 0,06 : 2 =) + 0,03

¹⁾ Der erste von Oestling aufgeführte Körper, das Cyclobutan (Willstätter), gibt einen Minderertrag von 0,21; diese Verbindung wurde zur Ableitung der Mittelzahlen weggelassen.

²⁾ Eigene Bestimmung eingesetzt (E).

nach dem Inkrement für die semicyclische Doppelbindung wieder auf, diesmal auch die Dispersion an einem allerdings sehr beschränktem Material in Betracht ziehend. In ihrer im folgenden wiedergegebenen Zusammenstellung derartiger Wallachschers¹⁾ Körper (umgerechnet auf genaues Molekulargewicht und neue Atomrefraktionen) sind hier am Schluß die Ellingerschen Beobachtungen an drei Körpern, sowie der Mittelwert aus sieben Beobachtungen an Camphen²⁾ hinzugefügt:

		Ueberschuß für	
		M _D	Σ _D
Methencyclopentan		+ 0,30	+ 0,37
Isoprenencyclopentan		+ 0,36	+ 0,33
Methencycloheptan		+ 0,24	+ 0,21
Methencyclohexan		+ 0,39	+ 0,41
2-Methyl-Methen-1-cyclohexan		+ 0,32	+ 0,29
3-Methyl-Methen-1-cyclohexan		+ 0,55	+ 0,50
4-Methyl-Methen-1-cyclohexan		+ 0,51	+ 0,46
Aethencyclohexan		+ 0,43	+ 0,40
3-Methyl-äthen-1-cyclohexan		+ 0,64	+ 0,52
4-Methyl-aethen-1-cyclohexan		+ 0,67	+ 0,54
Propencyclohexan		+ 0,62	+ 0,50
3-Methyl-propen-1-cyclohexan		+ 0,76	+ 0,55
4-Methyl-propen-1-cyclohexan		+ 0,66	+ 0,48

¹⁾ Ann. 360, 37 [1908].

²⁾ Ann. 387, 245 [1912].

		Ueberschuß für	
		M_D	Σ_D
Isopropencyclohexan . . .		+ 0,55	+ 0,44
3-Methyl-(1)-isopropenhexan		+ 0,79	+ 0,57
4-Methyl-isopropen-(1)-hexan		+ 0,80	+ 0,22
Methencyclohexan (Auwers u. Ellinger)		+ 0,45	+ 0,47
Aethencyclohexan (Auwers u. Ellinger)		+ 0,31	+ 0,28
Isopropencyclohexan (Auwers u. Ellinger)		+ 0,50	+ 0,40
Camphen (Mittel)		+ 0,52	+ 0,37

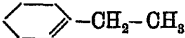
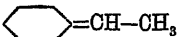
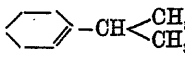
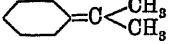
Das Mittel aus diesen Zahlen beträgt für M_D + 0,49, für Σ_D + 0,42, während Auwers und Ellinger unter alleiniger Benutzung der Wallachschens Werte die Zahlen 0,51 (M_D) und 0,43 (Σ_D) finden.

Bei einer Sichtung der Werte für M_D und Σ_D ergeben sich für erstere Konstante sehr viel größere Schwankungen (kleinster Wert 0,24, größter 0,79), als für die Σ -Werte (kleinster Wert 0,21, größter 0,57), so daß man in dem Ueberschuß der Refraktions- und Dispersionswerte über den Wert der einfachen Aethylenbindung hinaus einen mit dem Molekulargewicht variablen Wert zu sehen hat; es empfiehlt sich deshalb für seine Angabe die spezifischen Werte zu benutzen.

An drei Körpern mit semicyclischer Doppelbindung haben Auwers und Ellinger den Dispersionseinfluß zu 7—8 % gefunden, der besonders deutlich bei Gegenüberstellung der entsprechenden Körper mit endocyclischer und semicyclischer Doppelbindung wird¹⁾:

		$E \Sigma_a$	E_D	$E \Sigma_a - \Sigma_a$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Methyl-1-cyclohexen-(1) .		- 0,02	- 0,02	± 0 %	± 0 %
Methen-cyclohexan . .		+ 0,44	+ 0,47	+ 7 %	+ 6 %

¹⁾ Vgl. l. c. S. 208.

		$E \Sigma_a$	E_D	$E \Sigma_a - \Sigma_a$	$E \Sigma_\gamma - \Sigma_a$
Aethyl-1-cyclohexen-(1) .		-0,08	-0,09	+4%	±0%
Aethen-cyclohexan . .		+0,25	+0,28	+8%	+7%
Isopropyl-1-cyclohexen-(1)		-0,02	-0,02	+1%	+2%
Isopropen-cyclohexan .		+0,38	+0,40	+8%	+10%

Der semicyclischen Doppelbindung ist nach alledem ein über den Wert der einfachen Aethylenbindung hinausgehender Mehrbetrag eigen, der von der Größe des Moleküls abhängig ist. Die Höhe dieses Mehrbetrages ist im Mittel auf

$$\begin{array}{ll} E \Sigma_{\text{Ref.}} & E \Sigma_{\text{Disp.}} \\ +0,4 & +7-8\% \end{array}$$

anzugeben.

Daß diesem besonderen Typus der Aethylenbindung dieser Mehrbetrag zu eigen ist, drückt sich auch in den spezifischen Exaltationen von konjugierten Systemen, an denen eine semicyclische Doppelbindung be-

teiligt ist, aus; so war z. B. für das Sabinen¹⁾ $C_5H_7-C \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH} \end{array} > C=CH_2$ als Ueberschuß über die berechneten Werte gefunden worden:



$$\begin{array}{ll} E M_{\text{Ref.}} & E M_{\text{Disp.}} \\ +1,35 & +20\%, \end{array}$$

Werte also, die weit über das Inkrement für den Dreiring in gestört konjugierter Stellung (vgl. S. 138/139) hinausgehen. Setzt man nun für die semicyclische Bindung die abgeleiteten Mittelwerte (0,4 und 8%) ein, so fügen sich die für den Dreiring bleibenden Werte gut in die an anderen Systemen abgeleiteten Zahlen ein.

Auch die aufgestellten Normalwerte für konjugierte Systeme haben dem Mehrbetrag und der Sonderwirkung der semicyclischen Doppelbindung Rechnung zu tragen, wie aus dem Vergleich der spezifischen Exaltationen für ein derartiges Paar entsprechender Verbindungen zu ersehen ist:

¹⁾ Vgl. S. 136.

	$E \Sigma_{\text{Refr.}}$	$E \Sigma_{\text{Disp.}}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	+ 0,9	+ 40 %
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} \end{array}$	+ 0,3	+ 20 %

Eine der semicyclischen Aethylenbindung entsprechende optische Wirkung der am Ringe haftenden Karbonylgruppe C=O gegenüber einer in der Seitenkette sitzenden Gruppe CH-CO- wurde nicht beobachtet.

Verbindungen mit isolierten Doppelbindungen.

Der Brühlsche Satz, daß isolierte Doppelbindungen sich optisch nicht äußern, war nur durch ein sehr kleines Material belegt worden ¹⁾. Zudem war — vermutlich einem Mißverständnis entsprungen — inzwischen die gegenteilige Ansicht aufgetaucht, die einer größeren Anzahl isolierter Doppelbindungen im Molekül optischem Einfluß zusprach ²⁾. Daß in der Tat dieser Brühlsche Satz richtig ist, bestätigten die Untersuchungen von Auwers und Moosbrugger ³⁾ an einer größeren Reihe acyclischer Diene und Triene sowie anderer Körper mit zwei bis sechs Aethylen- und Carbonylbindungen, der die folgende Zusammenstellung entnommen ist.

	E $\Sigma\alpha$	E Σ_D	E $\Sigma\beta - \Sigma\alpha$ °/o	E $\Sigma\gamma - \Sigma\alpha$ °/o
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{OH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$	+ 0,10	+ 0,09	± 0	+ 2
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$	+ 0,16	+ 0,17	+ 7	+ 3
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$	+ 0,08	+ 0,08	+ 6	+ 2
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	+ 0,11	+ 0,12	+ 6	+ 6
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	+ 0,03	+ 0,02	+ 2	+ 5
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{CH}_3}{\text{CH}}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	- 0,09	- 0,11	- 2	- 1

¹⁾ Ber. 40, 878 [1907].

²⁾ Klages, Ber. 40, 2360 [1907]; vgl. hierzu auch Auwers und Eisenlohr, Ber. 43, 827 [1910].

³⁾ Ann. 387, 167 [1912].

	$E \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_D$	$E \Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha}$ %	$E \Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha}$ %
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3$	+ 0,05	+ 0,04	- 2	- 1
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array}$	- 0,03	- 0,05	- 3	- 1
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}-\text{CO} \cdot \text{OH}$	+ 0,06	+ 0,04	± 0	- 2
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}-\text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$	- 0,06	- 0,05	± 0	- 1
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	- 0,06	- 0,07	- 3	- 4
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}-\text{CO} \cdot \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	- 0,01	- 0,03	- 5	- 4
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{OH})-\text{CO} \cdot \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CO} \cdot \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \end{array}$	+ 0,09	+ 0,11	- 1	- 2

Die von Auwers und Moosbrugger aus diesen 13 Körpern erhaltenen Mittelzahlen, welche die optische Normalität der Körper sehr deutlich ausdrücken, sind:

$$\begin{array}{cccc}
 E \Sigma_{\alpha} & E \Sigma_D & E \Sigma_{\beta} - \Sigma_{\alpha} & E \Sigma_{\gamma} - \Sigma_{\alpha} \\
 + 0,03 & + 0,03 & + 0,4 \% & + 0,2 \%
 \end{array}$$

Die spektrochemischen Wirkungen ungesättigter Elemente.

1. Konjugation zwischen ungesättigtem Element und Doppelbindung.

Bei der Neuberechnung der Atomäquivalente durch Eisenlohr¹⁾ hatte sich die merkwürdige, bereits von Le Blanc²⁾ und Brühl³⁾ bemerkte Tatsache bestätigt gefunden, daß dem mit einer Carbonylgruppe verbundenem Chloratom durchweg ein höheres Äquivalent zukommt, als dem an Alkyl gebundenen (S. 49). Es hatte sich berechnet:

		H _α	D	H _β – H _α	H _γ – H _α
Chlor an Alkyl gebunden	Cl	5,983	5,967	0,107	0,168
Chlor an Carbonyl gebunden	Cl·	6,310	6,336	0,131	0,203

Diese Eigenschaft eines Elementes, in bestimmter Stellung zu einer Gruppe Sonderwerte zu liefern, trat besonders hervor, als die Äquivalente des Stickstoffs neu ermittelt werden sollten; und ganz dieselben Erscheinungen konnten im Anschluß hieran allgemein für sämtliche Elemente, die in mehr als einer Valenzstufe in Verbindung treten, konstatiert werden, soweit solche überhaupt in Betracht gezogen wurden. Nicht etwa in dem Sinne allein, in dem man eine derartige Veränderlichkeit früher angenommen hatte: daß nämlich nur einer jeden Valenzstufe für sich (z. B. S^{II}, S^{IV}, S^{VI}) besondere optische Äquivalente zukommen, sondern es zeigte sich, daß auch bei bleibender Wertigkeitsstufe unter Umständen die Höhe der Äquivalente von den benachbarten Teilstücken des Moleküls abhängig ist.

Derartige Erscheinungen hatte Brühl⁴⁾ für den Hydroxylsauerstoff und den Stickstoff in Aminen, Nitro- und Nitrosoverbindungen, Nitriten usw. betont, für den Fall, daß diese Elemente in konjugierter Stellung zu einer mehrfachen Bindung stehen und nun gegen diese ihre „Residualaffinität“ in Geltung bringen (S. 111). Andererseits waren

¹⁾ Z. phys. Chem. 75, 585 [1910].

²⁾ Z. phys. Chem. 4, 554 [1889].

³⁾ Z. phys. Chem. 7, 178 [1891].

⁴⁾ Ber. 40, 900 [1907].

besondere optische Eigentümlichkeiten für eine ganze Gruppe von Elementen, die Halogene, Schwefel, Phosphor und Arsen, schon von Nasini und Costa¹⁾ betont worden.

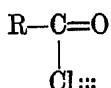
„Spektrochemie von Nebenvalenzen“²⁾.

Eine Arbeit von Eisenlohr stellt für die ganze Gruppe solcher Elemente folgende Sätze auf:

I. „Elemente, welche in mehreren Valenzstufen in Verbindung treten, rufen in konjugierter Stellung zu Doppelbindungen unter Umständen optische Exaltationen hervor. Als Träger dieser Eigenschaft sind offenbar die ‚Nebenvalenzen‘ des nicht völlig abgesättigten Elementes anzusehen.

Hierbei ist eine Abstufung in der Wirkung dieser gegenüber Doppelbindungen konjugierten Nebenvalenzen bemerkbar, je nach dem Grade, in dem die Elemente mehr oder minder abgesättigt sind. Von bisher herangezogenen Elementen gehört hierher der einfach gebundene Sauerstoff, die Halogene (außer Fluor), der Stickstoff, der Phosphor und der Schwefel, das sind also (mit Ausnahme von Brom und Jod) alles solche Elemente, für welche die Aufstellung einer einzigen Refraktions- und Dispersionskonstante seinerzeit nicht ausreichte (Säurebromide und Säurejodide sind noch nicht optisch untersucht worden; eine Analogie mit den Säurechloriden ist bestimmt vor auszusehen).

Es wird sich empfehlen, für eine solche Art von Konjugation, soweit sie zu betonen ist, eine sie ausdrückende Schreibweise zu wählen, als welche z. B. für die Säurechloride die folgende vorgeschlagen wurde:



II. Die Gruppe dieser Elemente mit wirksamen Nebenvalenzen zeigt je nach dem Grade des Absättigungszustandes deutliche Unterabteilungen. Während Stickstoff, Phosphor und Schwefel in konjugierter Stellung zu einer Doppelbindung in allen Fällen anomale Werte aufweisen, ist dies für die Gruppe der Halogene nur teilweise der Fall. Merkwürdigerweise entspricht der Kombination $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ eine Exaltation, wäh-



rend dem analog gebauten System $\text{R}-\text{C}=\text{C}-$ optisch normale Werte



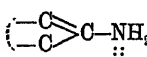
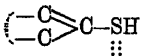
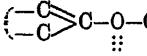
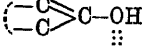
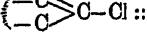
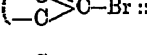
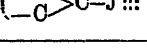
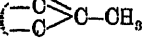
zukommen, ohne daß für dieses eigenartige Verhalten bisher eine Erklä-

¹⁾ Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello zolfo S. 143.

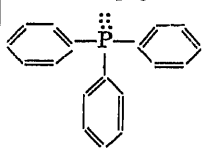
²⁾ Ber. 44, 3188 [1911].

rung möglich gewesen wäre. Der einfach gebundene Sauerstoff scheint eine Zwischenstellung zwischen den beiden genannten Gruppen einzunehmen.“

Die beiden Sätze werden durch die folgende Zusammenstellung illustriert, welche für sämtliche Körper die optische Wirkung der einmal durch eine Ringbindung gestörten Konjugation zwischen Benzol-doppelbindung und Nebenvalenzen vorführt:

		$E \Sigma_{\text{Refr.}}$	$E \Sigma_{\text{Disp.}} \%$
Anilin		+ 0,90	+ 35
Thiophenol . . .		+ 0,85	+ 20
Anisol		+ 0,40	+ 17
Phenol		+ 0,15	+ 16
Chlorbenzol . .		- 0,02	+ 10
Brombenzol . .		- 0,02	+ 9
Jodbenzol . . .		$\pm 0,00$	+ 9
Zum Vergleich: Toluol		+ 0,14	+ 12 %

Da das Phenylphosphin, die in der Tabelle fehlende entsprechende Phosphorverbindung, nicht in reinem Zustand zu untersuchen ist, werden die durch Konjugationsstellung erhöhten Phosphorwerte an den Refraktionsäquivalenten von Zecchini¹⁾ für entsprechende Systeme gezeigt:

Phosphor in		D
Triäthylphosphin . .	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{P}-\text{C}_2\text{H}_5$ C_2H_5	9,47
Triphenylphosphin . .		11,79

¹⁾ Linc. Rend. (5) 1, II, 433 [1892]; 2, I, 31 [1893]; 2, II, 193 [1893].

Aus dieser Reihe treten die Halogene insoweit heraus, als allem Anschein nach selbst in dem ungestörten System $\text{—C=C—Hal}:::$ der Charakter dieses Elementes nicht genügend ungesättigt wirkt, um eine Exaltation zur Folge zu haben:

		$E \Sigma_{\text{Refr.}}$	$E \Sigma_{\text{Disp.}}$
Bromwasserstoffdimethylacetylen ¹⁾	$\text{CH}_3\text{—CH=C—Br}:::$	— 0,1	$\pm 0\%$
Monobrompseudobutyl ²⁾	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{—CH=C—Br}::: \end{array}$		
Vinylbromid ³⁾	$\text{CH}_2\text{=CH—Br}:::$	— 0,25	— 5%

Als Beispiel für die sehr beträchtlichen Ueberschüsse eines konjugierten Systemes von Doppelbindungen, welches durch die Wirkung eines benachbarten ungesättigt wirkenden Elementes verstärkt wird, seien die Zahlen des β -Aminocrotonsäureäthylesters aufgeführt, denen die Exaltationswerte der entsprechenden einfachen, nur aus zwei Doppelbindungen bestehenden Konjugation zur Seite gestellt sind:

	$E \Sigma_{\alpha}$	$E \Sigma_{\beta}$	$E \Sigma_{\beta - \alpha}$	$E \Sigma_{\gamma - \alpha}$
$::: \text{HN}_2\text{—C=CH—C=O}$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{OC}_2\text{H}_5$	+ 1,95	+ 2,08	+ 102%	+ 121%
$\text{CH}_3\text{—C=CH—C=O}^3)$ $\quad \quad \quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{OCH}_3$	+ 0,79	+ 0,82	+ 30%	+ 32%

Auch in benachbarter Stellung zu einer schon bestehenden Konjugation scheinen die Halogene keiner derartigen Wirkung fähig zu sein, wie aus dem Vergleich der Exaltationszahlen für das β -Chlorstyrol⁴⁾ gegenüber denen des Styrols hervorgeht:

	$E \Sigma_{\text{Refr.}}$	$E \Sigma_{\text{Disp.}}$
$\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH—CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH=CH} \diagup \end{array} \text{C—CH=CH—Cl}:::$	+ 1,1	+ 45%
$\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH—CH} \diagdown \\ \diagdown \text{CH=CH} \diagup \end{array} \text{C—CH=CH}_2$	+ 1,1	+ 45%

¹⁾ Brühl, Z. phys. Chem. 21, 385 [1896].

²⁾ Eisenlohr, unveröffentlicht, auch Carrara, Gazz. chim. ital. 28, II, 1 [1898], fand für diese wie die nächsthöhere homologe Verbindung einen Minderertrag, was in der großen Polymerisationsneigung des Körper begründet sein mag.

³⁾ Vgl. Auwers und Eisenlohr, Journ. pr. Chem. (2) 84, 36 [1911].

⁴⁾ Auwers, Ber. 44, 3684 [1911].

		E Σ Refr.	E Σ Disp.
β -Aethoxystyrol ¹⁾	$\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-CH} \\ \diagdown \text{CH=CH} \end{array} \text{C-CH=CH-O-C}_2\text{H}_5 \\ \vdots \end{array}$	+ 1,92	+ 73%
α -Aethoxystyrol	$\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH-CH} \\ \diagdown \text{CH=CH} \end{array} \text{C-C-CH}_2 \\ \vdots \text{O-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 0,77	+ 36%
β -Aethoxyacrylsäureäthylester ¹⁾ .	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CH=CH-C=O} \\ \vdots \text{O-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 0,95	+ 44%
α -Aethoxyacrylsäureäthylester .	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C-C=O} \\ \vdots \text{O-C}_2\text{H}_5 \quad \vdots \text{O-C}_2\text{H}_5 \end{array}$	+ 0,17	+ 13%

Wie diese durch den Eintritt eines derartigen Atomes oder einer Gruppe ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ und $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$) erfolgende Beeinflussung zu



erklären ist, welche die Exaltation eines konjugierten Systems stark herabdrückt, darüber wurden verschiedene Ansichten geäußert. Auwers²⁾ schreibt im Falle des gekreuzten Systemes ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$) die Haupt-



wirkung, welche in der Richtung der Verminderung der Exaltation verläuft, dem störenden Substituenten (im Beispiel der Gruppe $-\text{O}-\text{R}$) zu, wobei er diese Wirkung in Gegensatz zur stark betonten optischen Wirksamkeit der Nebenvalenzen im gehäuft konjugierten System ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{O} \vdots$) und dessen hieraus resultierenden hohen Exalta-



tionszahlen stellt. Daneben spielen im gekreuzt konjugierten System die Nebenvalenzen eine im entgegengesetzten Sinne wirkende untergeordnete Rolle, indem sie ebenso wie in gekreuzten Systemen von Doppelbindungen, nur in etwas schwächerem Maße dieser Depression entgegenwirken (vgl. S. 123)³⁾. Durch diese Art der Erklärung bleibt

¹⁾ Auwers, Ber. 44, 3518 [1911].

²⁾ Auwers, Zur Spektrochemie ungesättigter Verbindungen (Ber. 44, 3679 [1911]).

³⁾ Daß trotz dieser Gegenwirkung der Nebenvalenzen die optischen Daten derartiger Systeme sozusagen optisch normal ausfallen, dafür wäre nach Auwers in Verbindungen wie $\text{CH}_2=\text{O}-\text{C}=\text{O}$ unter Umständen ein gegenseitiger Aus-



gleich der Nebenvalenzen der ungesättigten Atome anzunehmen.

die Analogie zwischen den beiden Arten von gekreuzten Konjugationen, drei Doppelbindungen (z. B. $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$) und zwei Doppelbindungen



und die Nebenvalenzen eines nicht abgesättigten Elementes (z. B. $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$) gewahrt. Im Gegensatz hierzu macht der Versuch von



Eisenlohr¹⁾, diese optischen Verhältnisse zu erklären, einen prinzipiellen Unterschied in der optischen Wirkung der beiden Arten von konjugierten Systemen. Nach ihm soll die gekreuzte Stellung der Nebenvalenzen eines nicht abgesättigten Elementes zu einer Konjugation von Aethylenbindungen, z. B. $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ an und für sich auf die



Exaltation schwächend wirken. Damit wird die Sonderstellung des Oxalkyls in der Estergruppe begründet, von dem an anderer Stelle gezeigt worden war, daß es die optische Wirkung einer Konjugation bedeutend mehr beeinträchtigt als eine einfache Seitenkette. Dagegen ist hiermit allerdings der Einfluß des Hydroxyls in der konjugiert stehenden Hydroxylgruppe schlecht in Einklang zu bringen, dessen die Exaltation störende Wirkung ähnlich der eines Alkyls gefunden wurde:

	E Σ Refr.	E Σ Disp.
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	+ 1,80	+ 50%
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	+ 1,10	+ 36%
$\begin{array}{c} \\ \text{R} \end{array}$		
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	+ 1,10	+ 40%
$\begin{array}{c} \\ \cdots \text{OH} \end{array}$		
$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	+ 0,80	+ 30%
$\begin{array}{c} \\ \cdots \text{OR} \end{array}$		

Inzwischen wurde festgestellt, daß der ungesättigte Charakter des Chlors recht schwach ist, derart, daß es in konjugierter Stellung zur Aethylenbindung nicht exaltierend zu wirken vermag (vgl. S. 153); es ist also mindestens für Körper vom Typus der α -Chlorstyrole oder α -Chlorcrotonester²⁾, Verbindungen mit einem in die Kon-

¹⁾ Ber. 44, 3187 [1911].

²⁾ Auwers, Ber. 44, 3684 [1911].

³⁾ Ber. 44, 3196 [1911].

Die Sonderstellung solcher Systeme tritt dadurch hervor, daß die Exaltation des ungestörten Systemes durch intensive Störung bis zur absoluten Depression beeinflußt werden kann; während die Mindererträge für die Refraktion ganz beträchtlich werden, findet eine Beeinflussung der Dispersion nicht in demselben Maße statt, eine Wahrnehmung, welche den früher erwähnten allgemeinen optischen Gesetzmäßigkeiten über Störung konjugierter Systeme von Doppelbindungen entspricht. Wie bereits an anderer Stelle erwähnt wurde, hatte bereits Brühl¹⁾ für die tertiären Säureamide und Cyanamide eine solche optische Depression als charakteristisch bezeichnet. Ein gutes Bild dieser Verhältnisse gibt eine Zusammenstellung von Reihen der Säureamide und Carbaminsäureester²⁾:

Mittlere molekulare Exaltationen und Depressionen der Säureamide und Carbaminsäureester.

	EM _α	EM _D	EM _γ - M _α	Anzahl d. Störungen
$\begin{array}{c} \text{::: NH}_2\text{-C=O} \\ \text{H} \end{array}$	+ 0,37	+ 0,36	+ 0,06	0
$\begin{array}{c} \text{::: NH-C=O} \\ \text{H} \\ \\ \text{R} \end{array}$	+ 0,24	+ 0,24	+ 0,04	1
$\begin{array}{c} \text{::: NH}_2\text{-C=O} \\ \\ \text{R} \end{array}$	+ 0,21	—	+ 0,02	1
$\begin{array}{c} \text{::: N-C=O} \\ \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	- 0,16	- 0,18	- 0,01	2
$\begin{array}{c} \text{::: N-C=O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R} \end{array}$	- 0,36	- 0,37	- 0,01	3

	EM _D	EM _γ - M _α	Anzahl d. Störungen
$\begin{array}{c} \text{::: NH}_2\text{-C=O} \\ \\ \text{OR} \end{array}$	- 0,08 ³⁾	—	1
$\begin{array}{c} \text{::: NH-C=O} \\ \text{OR} \\ \quad \\ \text{R} \quad \text{OR} \end{array}$	- 0,22	- 0,04	2
$\begin{array}{c} \text{::: N-C=O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{OR} \end{array}$	- 0,39	- 0,11	3

¹⁾ Ber. 44, 3196 [1911].

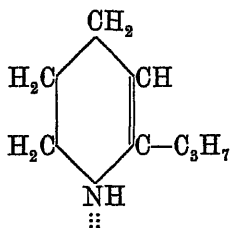
²⁾ Eisenlohr, Ber. 40, 1161 [1907].

³⁾ Auch hier macht sich die Oxalkylgruppe als besonders intensive Störung bemerkbar, indem in diesem Falle bereits die eine Störung die Exaltation völlig verschwinden läßt.

Der Unterschied in den positiven und negativen Exaltationszahlen wird für die Refraktion bei Verwendung der spezifischen Werte noch sehr viel beträchtlicher; z. B.:

		$E \Sigma_{\text{Refr.}}$	Anzahl der Störungen
Formamid	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	+ 0,80	0
Acetamid	$\begin{array}{c} \text{NH}_2-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+ 0,35	1
Isobutylformamid .	$\begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$	+ 0,24	1
Dimethylformamid .	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{C}=\text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	- 0,16	2
Dimethylacetamid .	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{C}=\text{O} \\ / \quad \backslash \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	- 0,43	3

Vor allem in cyclischen Systemen kann ein solcher Einfluß mehrfacher Störung sich sehr stark bemerkbar machen, wie das bisher als Beispiel isoliert stehende γ -Conicein



auf Grund seiner zentral störenden Seitenkette und Ringbindung zeigt:

$$\begin{array}{ll} E \Sigma_{\text{Refr.}} & E \Sigma_{\text{Disp.}} \\ - 0,65 & - 12\% \end{array}$$

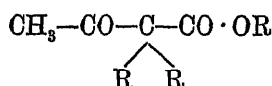
Gegen die Anschauung, daß bei der durch mehrfache Störung verursachten Depression solcher Systeme eine spezifische Eigentümlichkeit vorliege, wendet sich Auwers²⁾ mit dem Hinweise auf andere mitunter auftretende Depressionen, z. B. auf die bisher unerklärte optische Wirkung

der gem. Dimethylgruppe $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ -\text{C}- \end{array}$ und gewisse andere cyclische

¹⁾ Z. phys. Chem. 79, 136 [1912].

²⁾ Ber. 44, 3682 [1911].

Kohlenwasserstoffe, die sämtlich Mindererträge der optischen Daten zur Folge haben (S. 172). Demgegenüber muß betont werden, daß es sich im Falle der mehrfach gestörten Konjugation aus Doppelbindung und Nebenvalenzen um eine Tatsache handelt, für welche noch keine Ausnahmen verzeichnet wurden; dagegen treten die von Auwers erwähnten Fälle unregelmäßig und in vorderhand unerklärlicher Weise auf, wie vielleicht am besten das Verhalten der Dialkylacetessigester

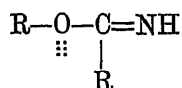


beweist, von denen der Dimethylacetessigsäuremethylester einen deutlichen Ueberschuß, der Diäthylacetessigsäureäthylester dagegen einen deutlichen Minderbetrag für die Refraktion verzeichnen läßt (vgl. S. 170).

Eine gekreuzte Konjugation aus zwei ungesättigten Elementen und einer Doppelbindung ließ sich im Falle des Imidokohlensäure-

äthyläthers $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{--O} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{--O} \end{array} \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \end{array} \text{C=NH}$ verfolgen¹⁾. Die Werte dieses Körpers

lassen einen ähnlichen Einfluß wie das zweifach gestörte System aus einem ungesättigten Element und einer Doppelbindung



erkennen, das gegenüber dem ungestörten Imid wie gegenüber dem Mittelwert für Aldoxime²⁾ eine Depression aufweist, welche sich in den für den Stickstoff ermittelten Daten ausdrückt. Es berechnet sich der Stickstoff in

		H _α	D	H _β - H _α	H _γ - H _α
Ungestörten tertiären Imiden	R-C=N-R	3,740	3,776	0,139	0,220
Aldoximen	R-C=N-OH \vdots	3,877	3,918	0,170	0,238
Acetimidoäthyläther . . .	R-O-C=NH \vdots R'	3,137	3,156	0,090	0,135
Imidokohlensäureäthyläther .	$\begin{array}{c} \vdots \\ \text{R--O} \\ \text{R--O} \end{array} \begin{array}{c} \vdots \\ \vdots \end{array} \text{C=NH}$ \vdots	3,051	3,087	0,089	0,129

¹⁾ Z. phys. Chem. 79, 138 [1912].

²⁾ l. c. S. 137, 139.

3. Konjugation von ungesättigten Elementen untereinander.

Die Frage, ob Elemente mit „Residualaffinität“ gegeneinander und untereinander konjugiert optisch zu exaltieren vermögen, war von Brühl¹⁾ bei den von ihm in Betracht gezogenen Elementen, dem Hydroxylsauerstoff und dem Amidostickstoff an der Hand der Daten für Hydroxylamine $R-\text{HN}-\text{OH}$ und Hydrazine $R-\text{HN}-\text{NH}_2$ verneint worden (S. 111). Daß trotzdem eine derartige Konjugation unter Umständen beträchtliche Exaltationen hervorbringen kann, zeigt z. B. die Reihe der von Brühl untersuchten Dichloramine, Körper vom Typus $R-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \cdots \\ \text{Cl} \cdots \end{smallmatrix}$, bei denen drei ungesättigte Atome gegeneinander gekreuzt konjugiert stehen²⁾:

		$E\Sigma_{\text{Refr.}}$	$E\Sigma_{\text{Disp.}}$
Isopropyldichloramin . .	$R-\text{N} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \cdots \\ \text{Cl} \cdots \end{smallmatrix}$	+ 0,75	+ 20%
Isobutyldichloramin . . .		+ 0,75	+ 19%
Isoamyldichloramin . . .		+ 1,20	+ 16%

Ebenso ergibt die konjugierte Stellung des Schwefelatomes zu zwei Chloratomen in dem von Costa³⁾ untersuchten Schwefeldichlorid $\cdots \text{S} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \cdots \\ \text{Cl} \cdots \end{smallmatrix}$ einen Refraktionüberschuß ($E M_D$) von 0,85 Einheiten. Dagegen wurde in keinem Falle bei der Nachbarstellung gleicher ungesättigter Elemente eine Exaltation beobachtet.

4. Zusammenfassung und Anwendung dieser Gesetzmäßigkeiten.

Zum Schlusse sei zur Spektrochemie der Nebenvalenzen die Eisenlohrsche Zusammenfassung wiedergegeben, der nur an einem Punkte der Hinweis auf einige Ansichten beigelegt ist, deren Ausführung die bereits mehrfach zitierte Arbeit „Zur Spektrochemie ungesättigter Verbindungen von Auwers“⁴⁾ enthält.

I. Bei Elementen, welche in mehr als einer Valenzstufe in Verbindung treten, machen sich in optischer Beziehung die verfügbaren Nebenvalenzen geltend. Auf ihren Einfluß, d. h. ob sie stärker oder schwächer in Kraft treten, ist es zurückzuführen, daß einem und

¹⁾ Ber. 40, 1160 [1907].

²⁾ Eisenlohr, Ber. 44, 8208 [1911].

³⁾ Costa, Gazz. chim. ital. 20, 307 [1890]; Originalberechnung auf Grund der Conradyschen Äquivalente und des Mercaptanschwefelwertes.

⁴⁾ Ber. 44, 8679 [1911].

demselben Element mehrere Äquivalente zukommen können (z. B. Aether- und Hydroxylsauerstoff; primärer, sekundärer und tertiärer Amidstickstoff).

II. Der ungesättigte Charakter dieser Nebenvalenzen tritt dadurch besonders hervor, daß sie in konjugierter Stellung zu einer Doppelbindung¹⁾ und unter Umständen auch zu den Nebenvalenzen eines anderen derartigen Elementes optische Exaltationen zu bewirken vermögen.

III. Die Höhe dieser Exaltationen ist meist nicht groß, jedenfalls fast stets nicht mit solchen aus analogen Konjugationen von Doppelbindungen zu vergleichen. Sie schwankt je nach dem Grade, wie weit das betreffende Element abgesättigt ist.

IV. Störungen, in solche Konjugationen eingeführt, schwächen die Exaltation. Dieser Einfluß geht soweit, daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von zwei und mehr störenden Substituenten die Exaltation zur Depression geworden ist.

V. Gekreuzte Konjugationen, an denen Nebenvalenzen beteiligt sind, gestalten sich optisch nicht analog dem gleichen System von Doppelbindungen. In dem ersteren System tritt eine sehr bedeutende Schwächung der Exaltation gegenüber der einfach konjugierten Doppelbindung ein (vgl. S. 155).

VI. Die optische Depression ist als solche nicht allein auf aromatische heterocyclische Körper beschränkt. Als Folge von Störungen kann sie auch in anderen Körperklassen, in acyclischen wie in alicyclischen Verbindungen auftreten.

VII. Die optische Rolle der Nebenvalenzen eines nicht völlig abgesättigten Atomes zeigt sich ganz besonders in den Zahlenwerten für die Refraktion, zumeist weniger in denen der Dispersion.

Daß, wie vorauszusetzen, diese Gesetzmäßigkeiten ebenso für die Konjugation von dreifachen Bindungen wie für die bisher allein betrachteten Systeme aus doppelten gelten, läßt der Brühlsche Hinweis auf die Minderbeträge in den Dialkylcyanamiden $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > \underset{\text{::}}{\text{N}} - \text{C} \equiv \text{N}$ ersehen, welche sich bei Einsetzung des dem tertiären Amidostickstoff zukommenden Wertes für den Nitrilstickstoff berechnen, unbeschadet dessen, daß eine Konjugation zwischen den Nebenvalenzen des Amidostickstoffs und der Nitrilbindung vorliegt²⁾.

¹⁾ Auf eine Konjugation von dreifacher Bindung und Nebenvalenzen wurde in der genannten Arbeit nicht eingegangen. Zu vermuten ist, daß hier in optischer Hinsicht zwischen Äthylen- und Acetylenbindung völlige Analogie besteht.

²⁾ Ber. 40, 1156 [1907].

Erst auf Grund der Kenntnisse von der ausgedehnten optischen Wirksamkeit, die nicht völlig abgesättigten Elementen zu eigen ist, war es möglich, die Atomäquivalente für derartige Elemente zu revidieren. Durchgeführt ist diese Arbeit bereits für die Konstanten des Stickstoffs¹⁾, während der Abschluß der Atomrefraktionen und Dispersionen mit den noch ausstehenden, ebenfalls für den organischen Chemiker wichtigen Schwefeldaten zu machen ist. Nach dem für sämtliche Atomkonstanten prinzipiell gefaßten Grundsatz, nur solche Äquivalente aufzustellen, die frei von Konjugationswirkungen sind, ließen sich z. B. die Stickstoffdaten statt der 33 verschiedenen Äquivalente von Brühl auf fünferlei Konstanten beschränken (S. 64). Gegenüber den optisch normalen Fällen, auf welche diese Äquivalente zutreffen, bleibt sodann die Sonderstellung der verwandten anomalen Systeme zu untersuchen mit dem Ziele, die Abweichungen jeder Form in ein zahlenmäßiges Schema zu bringen, d. h. auf Normalwerte zu beziehen, ähnlich wie wir eine solche Aufgabe für kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltige Körper bereits in deren Normalwerten gelöst sahen. Von diesem Gesichtspunkte aus verspricht die Anwendung der Gesetzmäßigkeiten über in konjugierter Stellung mit Nebenvalenzen wirksamen Elementen eine wesentliche Vereinfachung und Klärung dieses Gebietes.

Daß eine ganze Reihe von Elementen kraft ihrer Nebenvalenzen optisch wirksam ist, wirft auch auf die Brauchbarkeit der Refraktions- und Dispersionsmethode einerseits für die organische, anderseits für die anorganische Chemie ein bedeutsames Licht. Der Grundstock aller organischen Körper wird durch den Kohlenstoff gebildet, dem jedenfalls als einfach gebundenes Element von konstanter Valenz²⁾ in allen Fällen ein recht konstantes optisches Äquivalent zukommt, während man seinen veränderten Bindungsarten ebenfalls durch die Inkremente genügend gerecht zu werden weiß. Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den anorganischen Körpern: die am häufigst vorkommenden Elemente sind mit Ausnahme des Wasserstoffs fast alle polyvalent und deshalb befähigt, in gegenseitig benachbarter Stellung durch Konjugationswirkung einen steten Wechsel ihrer optischen Äquivalente eintreten zu lassen. Dabei soll an dieser Stelle ganz davon abgesehen werden, daß die Untersuchung in homogenem Zustand bei den wenigsten anorganischen Körpern möglich ist, und eine solche im gelösten Zustand, wie an anderer Stelle auszuführen sein wird, als unsicher und komplizierend zu bezeichnen ist (S. 188).

¹⁾ Eisenlohr, Atomrefraktionen II, Z. phys. Chem. 79, 129 [1912].

²⁾ Darüber, daß vom Standpunkte der Refraktion und Dispersion das Vorkommen von zweiwertigem Kohlenstoff in den Isonitrilen unwahrscheinlich ist, vgl. Z. phys. Chem. 79, 141 [1912].

Die Ausführungen haben gezeigt, daß eine schärfere Ausarbeitung von Gesetzmäßigkeiten nach der quantitativen Seite hin bisher nur für die Gruppe der kohlenstoff-, wasserstoff-, sauerstoff- und vielleicht noch der halogenhaltigen Körper erfolgt ist, während eine solche komplizierte Aufgabe für stickstoff-, schwefelhaltige usw. Körper noch viel Arbeit erfordern wird, um die Brauchbarkeit der refraktometrischen Methode bei solchen Körpern den Grad erlangen zu lassen, die sie für die erstere Gruppe bereits erreicht hat.

Doch bleiben auch für diese erstere Gruppe (C-, H-, O- usw. haltige Körper) noch einige Erscheinungen zu erwähnen, die nur zum Teil gesetzmäßig festgelegt, teils erst nur andeutungsweise konstatiert wurden. In dieser Ergänzung zu den dargelegten spektrochemischen Gesetzmäßigkeiten wäre unter diesen weiteren Momenten, welche sich in den Daten der Refraktion und Dispersion zum Ausdruck bringen, zu nennen: die Einflüsse der Symmetrie, das optische Verhalten stereoisomerer Körper, Fernwirkung störender Seitenketten, die eigentümliche Wirkung der sogenannten gem. Dialkylgruppe und die optische Stellung gewisser konjugierter Ringsysteme, deren Betrachtung das folgende Kapitel aufnehmen soll.

Weitere spektrochemische Erscheinungen.

1. Symmetrie des Moleküls.



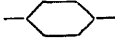
Daß die Symmetrieverhältnisse im Molekül einen wenn auch kleinen Einfluß auf die Refraktionsdaten ausüben, davon mögen die folgenden Daten nach Weegmann ¹⁾ ein Bild geben:

		$\frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$
Aethylenchlorid . . .	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	20,95
Aethylidenchlorid . .	$\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$	21,08
Aethylenbromid . . .	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$	26,84
Aethylidenbromid . .	$\text{CH}_3-\text{CHBr}_2$	27,81
Acetylentetrabromid .	$\text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$	41,68
Acetylidentetrabromid .	$\text{CH}_2\text{Br}-\text{CBr}_3$	42,41

Stets ergibt die unsymmetrische Form einen höheren Refraktionswert als die symmetrische.

In der Benzolreihe treten derartige Symmetrieunterschiede nur sehr undeutlich auf, da hier die Art der Störung des neutral konjugierten Systemes durch die eintretenden Seitenketten die Hauptrolle spielt (vgl. S. 109).

Die in der Zusammenstellung wiedergegebenen Refraktions- und Dispersionsdaten der Xylole zeigen dementsprechend nur sehr geringe und wechselnde Unterschiede, die keinen klaren Einblick gestatten:

		M_a			$M_\gamma - M_a$		
		$L + J^2)$	$B^3)$	$P^4)$	$L + J$	B	P
o-Xylol . .		35,49	35,51	35,44	1,54	1,52	1,53
m-Xylol . .		35,64	35,78	35,60	1,55	1,54	1,55
p-Xylol . .		35,69	35,70	35,66	1,56	1,56	1,58

¹⁾ Z. phys. Chem. 2, 264 [1888].

²⁾ Landolt und Jahn, Z. phys. Chem. 10, 312 [1892].

³⁾ Brühl, Ann. 235 (1) [1886] u. Journ. pr. Chem. (2) 50 [1894].

⁴⁾ Perkin, Journ. chem. soc. 77, 277 [1900].

Daß auch hier dem symmetrisch gebauten System, der para-Verbindung, die kleinsten Refraktionswerte zukommen, zeigt sich erst deutlich durch die Benutzung der Dielektrizitätskonstanten im Refraktionsausdruck, wodurch die konstitutiven Einflüsse stark in den Vordergrund treten (S. 207).

2. Stereoisomere Körper.

Bereits Gladstone¹⁾ zeigte an den Estern der Citrakon- und Mesakonsäure, daß die Refraktions- und Dispersionsdaten (Fraunhofersche Linien A und H) beim stabilen Körper höher ausfallen als beim labilen:

	$\frac{n-1}{d} \cdot M$		$\frac{n_H - n_A}{d} \cdot M$
	A	H	
Citrakonsäuremethylester . .	62,87	66,82	3,95
Mesakonsäuremethylester . .	63,10	67,62	4,52
Citrakonsäureäthylester . . .	78,04	82,69	4,65
Mesakonsäureäthylester . . .	78,53	83,74	5,21

Demgegenüber wandte Brühl²⁾ ein, daß die „zuverlässigeren“ Refraktionsangaben der dispersionsfreien Brechungsexponenten (nach Cauchy) für die isomeren Formen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmende Werte liefern:

	Methyl	Aethyl
Citrakonsäureester . . .	61,41	76,32
Mesakonsäureester . . .	61,43	76,60

An einer größeren Reihe von Körpern der Malein- und Fumarsäurereihe erbrachte dann Knops³⁾ den Nachweis, daß tatsächlich entgegen der Brühlschen Ansicht die stereoisomeren Formen sich refraktometrisch verschieden äußern:

¹⁾ Ber. 14, 2540 [1881].

²⁾ Ber. 14, 2736 [1881].

³⁾ Ann. 248, 175 [1888].

	$\frac{n_D^{20} - 1}{n_D^{20} + 2} \cdot \frac{M}{d}$
Maleinsäureäthylester . . .	42,23
Fumarsäureäthylester . . .	42,90
Maleinsäurepropylester . . .	51,84
Fumarsäurepropylester . . .	51,70
Citrakonsäuremethylester . .	37,21
Mesakonsäuremethylester . .	38,03
Citrakonsäureäthylester . . .	46,48
Mesakonsäureäthylester . . .	47,39

Ähnliche Unterschiede konstatierte Walden¹⁾ an den Amylestern der Fumar- und Maleinreihe.

Hatten diese Beobachtungen für verschiedenes optisches Verhalten der stereoisomeren Formen gesprochen, so zeigte Eykman²⁾ an derartigen Paaren von Säuren, daß diese Eigenschaft nicht durchgehends auftritt, da die drei von ihm untersuchten Säurepaare identische Molekularrefraktionen zeigen:

	$\frac{n_D^{20} - 1}{n_D^{20} + 2} \cdot \frac{M}{d}$
Angelicasäure . . .	26,95
Tiglinsäure . . .	26,96
Oelsäure . . .	86,50
Elaidinsäure . . .	86,67
Erucasäure . . .	105,00
Brassidinsäure . .	105,02

Die Untersuchung über das optische Verhalten von stereoisomeren Formen nahm Brühl³⁾ in größerem Umfange wieder auf. Er konnte nunmehr bestätigen, daß sich nicht alle Stereoisomeren hinsichtlich der Refraktion und Dispersion einheitlich verhalten und scheidet demgemäß die Fälle in „isospektrische“ und „heterospektrische“.

Isospektrische Formen sind z. B.:

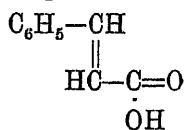
¹⁾ Z. phys. Chem. 20, 377, 569 [1896].

²⁾ Rec. trav. chim. 12, 161 [1893].

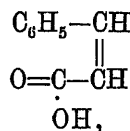
³⁾ Z. phys. Chem. 21.

		M_α	M_D	$M_D - M_\alpha$
Monobrompseudobutylen	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{Br}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	27,71	27,89	0,96
Bromwasserstoffdimethylacetylen . .	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Br} \end{array}$	27,67	27,85	0,97
Tolandichlorid ¹⁾ (plansymmetrisch) .	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{Cl} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{Cl} \end{array}$	70,86	71,57	4,56
Tolandichlorid ¹⁾ (axialsymmetrisch)	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{Cl} \\ \parallel \\ \text{Cl}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	70,90	71,68	4,56
α -Benzilmonoxim ²⁾	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{N}-\text{OH} \end{array}$	65,91	66,62	4,21
β -Benzilmonoxim ²⁾	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{N} \end{array}$	66,22	66,94	4,31

Dagegen sind u. a. heterospektrisch die Körper der Zimtsäure-



und Allozimtsäurereihe



in deren Refraktions- und Dispersionsdaten sehr beträchtliche Differenzen beobachtet werden, z. B.:

	M_α	M_D	$M_D - M_\alpha$
Zimtsäuremethylester . . .	48,73	49,31	3,67
Allozimtsäuremethylester . .	47,91	48,40	3,08
Zimtsäureäthylester . . .	53,62	54,24	3,82
Allozimtsäureäthylester . . .	52,58	53,10	3,19
Zimtsäure ²⁾	44,03	44,61	3,85
Allozimtsäure ²⁾	42,93	43,41	2,85
Cinnamylidenessigsäure ²⁾ . .	58,16	59,52	9,27
Allocinnamylidenessigsäure ²⁾ .	57,25	58,48	8,75

¹⁾ In Benzol-Lösung.

²⁾ In Benzylalkohol-Lösung.

Auwers und Eisenlohr¹⁾ prüften die Werte der stereoisomeren Ester noch einmal nach und fanden z. B. in der Fumar-Maleinreihe als Mittelwerte der spezifischen Exaltationen²⁾, in denen sich der Unterschied der Formen deutlich ausprägt, die folgenden Zahlen:

		EΣ-Refr.	EΣ-Disp.
Labiles System . . (Maleinreihe)	$\begin{array}{c} \text{—C=—C—} \\ \quad \\ \text{RO—C=O} \quad \text{O=C—OR} \end{array}$	+ 0,30	+ 13%
Stabiles System . . (Fumarreihe)	$\begin{array}{c} \text{O=C—OR} \\ \\ \text{—C=C—} \\ \\ \text{RO—C=O} \end{array}$	+ 0,55	+ 26%

Das verschiedene Verhalten der beiden Gruppen wird man wohl am besten durch den geringeren oder höheren Grad von Asymmetrie und damit schwächerer oder stärkerer Spannungsdifferenz im Molekül bei den „isospektrischen“ gegenüber den „heterospektrischen“ Isomerenpaaren erklären können.

3. Fernwirkung störender Seitenketten.

Bei der Aufstellung von Normalwerten, deren Wert darauf — wie darzulegen war — beruht, daß eine Verlängerung der Kette im System keinerlei Änderung in den spezifischen Exaltationszahlen bedingt, ergab eine Reihe von Beispielen insoweit eine Ausnahme, als eine Seitenkette in β -Stellung zu einer der konjugierten mehrfachen Bindungen (—C=C—C=C—C—) eine, wenn auch nicht beträchtliche



Schwächung der Exaltation bedingt. Wie die Zusammenstellung einiger derartiger Beispiele mit den entsprechenden Vergleichswerten zeigen wird, handelt es sich hier vielleicht um eine Fernwirkung von Seitenketten auf die Exaltation des konjugierten Systems in störendem Sinne, die aber in weiter entfernter Stellung (γ -Stellung) jedenfalls nicht zustande kommt³⁾:

¹⁾ Journ. pr. Chem. (2) 84, 116 [1911].

²⁾ Ueber deren relative Höhe vgl. S. 132.

³⁾ Journ. pr. Chem. (2) 84, 5, 45 [1911].

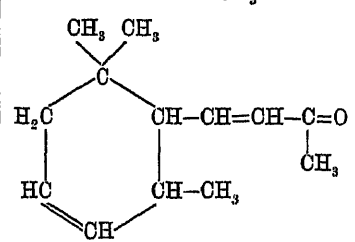
	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+ 1,35	—
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \end{array}$	+ 1,04	—
$\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}-\text{CH} \\ \searrow \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	+ 3,53	+ 150%
$\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}-\text{CH} \\ \searrow \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3$	+ 2,83	+ 143%

4. Sonderstellung der gem. Dialkylgruppe.

Eine eigentümliche Rolle in bezug auf Refraktionerscheinungen, weniger die der Dispersion, spielt die sogenannte gem.-Dialkyl-,

speziell die gem.-Dimethylgruppe $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{—} \end{array}$, indem sie, wie eine

Reihe von Beobachtungen zeigt, bei ringförmigen Körpern auf die Exaltation konjugierter Systeme schwächend einwirkt, ohne daß sie in direkter Nachbarschaft zu den ungesättigten Bindungen stände, z. B.¹⁾:

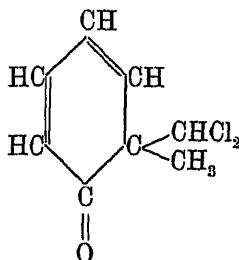
		$E\Sigma_{\text{Refr.}}$	$E\Sigma_{\text{Disp.}}$
Normalwert für .	$\begin{array}{c} -\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	+ 1,10	+ 35%
α -Ionon ²⁾ . . .		+ 0,80	+ 30%

Dieselben Erscheinungen zeigten unter anderen die analog gebauten Körper β -Cyclocitral, β -Jonon, Eucarvon usw. Die Wirkung der

¹⁾ Journ. pr. Chem. (2) 82, 122, 145, 155 [1910]; 84, 80 [1911].

²⁾ Murawski, Diss. Greifswald 1911.

Gruppe erscheint in noch bedeutend verstärktem Maße, wenn in der einen der beiden Methylgruppen zwei Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind. Der Wirkung der Methyl-Dichlormethyl-Gruppe muß es zugeschrieben werden, wenn das 1-Methyl-1-dichlormethyl-cyclohexadien-(3,5)-on-2



bei mehrfacher Untersuchung trotz gehäufte Konjugation dreier Doppelbindungen übereinstimmend nur sehr mäßig hohe Exaltationszahlen, in erster Linie wieder für die Refraktion ($E\Sigma_D + 0,56$, $E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha + 49\%$) lieferte.

Noch sehr viel überraschender äußert sich diese Gruppierung in den gesättigten Systemen der Dialkylacetessigester, und zwar geschieht dies bei der Dimethyl- und Diäthylverbindung in entgegengesetztem Sinne:

		EM_D	$EM_\gamma - M_\alpha$
Dimethylacetessigsäuremethylester ¹⁾	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C} - \text{CO} \cdot \text{OCH}_3 \end{array}$	+ 0,14	+ 0,01
Diäthylacetessigsäureäthylester ²⁾	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C} - \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	- 0,25	- 0,02

Die Abweichungen von den berechneten Werten sind recht klein, fallen auch in die Fehlergrenzen, treten aber, wie nicht verschwiegen werden darf, hier regelmäßig auf, ohne daß es bisher gelungen wäre, für diese Wirkung der gem. Dialkylgruppen eine befriedigende Erklärung zu finden.

5. Systeme mit einer Konjugation im Ring.

Eine häufige Erscheinung ist, daß Ringverbindungen mit endocyclischen konjugierten mehrfachen Bindungen nicht die erwartete Exaltation

¹⁾ Brühl, Journ. pr. Chem. **50**, 145 [1894]. Mittel aus zwei Bestimmungen.

²⁾ Auwers, Ber. **44**, 3533 [1911].

aufweisen, vor allem nicht den Refraktionsüberschuß, den der Vergleich mit acyclischen Körpern (Normalwerten) voraussehen läßt, so beim $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzol $\text{HC} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH} - \text{CH} \\ \diagdown \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH}$, beim Cyclopentadien

$\begin{smallmatrix} \text{CH} = \text{CH} \\ | \\ \text{CH} = \text{CH} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$, beim Tropiliden $\text{H}_2\text{C} \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} \\ \diagdown \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} \end{smallmatrix}$ und anderen der-

artigen Körpern. Bei all diesen Körpern kann möglicherweise diese Erscheinung durch große Neigung zur Polymerisation begründet sein, worauf die gegenüber den Refraktionszahlen noch verhältnismäßig hohen Dispersionsüberschüsse hinweisen (vgl. S. 128). Damit steht auch in Einklang, daß diese Beobachtungen sozusagen sämtlich an den unverzweigten Ringsystemen gemacht wurden, denen gegenüber den durch Seitenketten substituierten Derivaten ein unverhältnismäßig größeres Polymerisationsvermögen zukommt. Jedoch ist auch die Vermutung nicht ohne weiteres von der Hand zu weisen, daß der Ring nicht in dem Maße eine Vergrößerung des vom Molekül eingenommenen Volumens erlaubt, wie eine solche durch die konjugierte Stellung der Doppelbindungen z. B. im kettenförmigen System veranlaßt wird¹⁾.

Die hier angeführten Daten des $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzols mögen diese Verhältnisse veranschaulichen:

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$	$M_\gamma - M_a$
Harries ²⁾	26,68	26,85	—	1,15
Willstätter ³⁾ . . .	26,59	26,79	0,71	1,18
ber. f. $\text{C}_6\text{H}_8\sqrt{2}$. . .	26,59	26,77	0,61	0,97
Σ (Mittel)	+ 0,03	+ 0,07	+ 16 %	+ 20 %
Normalwert für —CH=CH—CH=CH—	+ 1,96	+ 2,03	+ 52 %	+ 52 %

¹⁾ Vgl. Auwers, Ber. 44, 3691 [1911].

²⁾ Ber. 45, 809 [1912].

³⁾ Ber. 45, 1468 [1912].

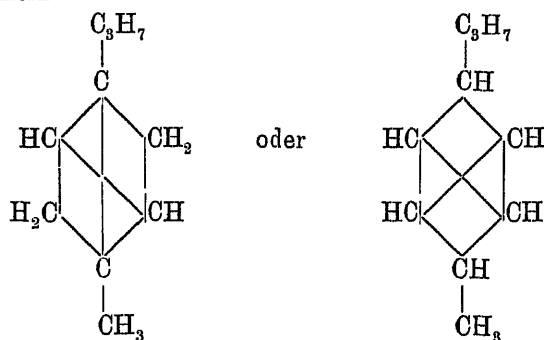
Die Anwendung spektrochemischer Gesetzmäßigkeiten zur Konstitutionsbestimmung.

Konstitutionsbestimmungen auf Grund refraktometrischer Untersuchungen sind sehr vielfach und bereits seit langer Zeit unternommen worden. Hatte die Darstellung der spektrochemischen Gesetzmäßigkeiten gezeigt, wie diese im Laufe der Zeit vielfach einander ablösen und ergänzten, und wie solche erst in der neuesten Zeit durch den Ausbau nach der quantitativen Seite hin strengere Gültigkeit erfahren, so ist damit schon von selbst gegeben, daß Konstitutionsbestimmungen, welche auf älteren refraktometrischen Ansichten fußen, auf Grund späterer Erkenntnisse vielfach umzustößen waren. Eine eingehende Zusammenstellung solcher Versuche, aus refraktometrischen Daten Schlüsse auf die Struktur der Körper zu ziehen, würde weit über den Rahmen des hier verfügbaren Raumes hinausgehen; an Stelle dessen sollen für diese Arbeiten nur einige Gesichtspunkte entwickelt werden, während eine Zusammenstellung von Arbeiten, welche solche Konstitutionsbestimmungen im Auge haben, für die Originalliteratur die nötigen Hinweise gibt. Es soll aber hervorgehoben werden, daß auch diese Zusammenstellung durchaus keinen Anspruch auf Vollständigkeit macht.

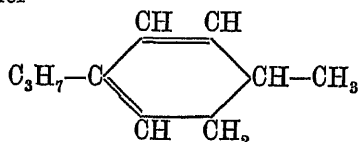
Der prinzipielle Unterschied der spektrochemischen Konstitutionsbestimmungen von einst und heute besteht vor allem darin, daß man früher nur auf Grund der Saturationsformel die theoretischen Werte zusammenstellte, damit seine Daten verglich und aus den etwaigen Ueberschüssen ganz allgemein einen Schluß auf die Konstitution des Körpers zu ziehen suchte. Heute arbeitet man an der Hand von Vergleichswerten ähnlich gebauter Systeme und vermeidet womöglich, wie auszuführen war, von einer Körperklasse auf eine zweite, nicht engverwandte, seine Schlüsse zu ziehen. Eben dies wird durch die weitgehende Differenzierung der Normalwerte ermöglicht. Im übrigen geht die heutige Konstitutionsbestimmung auf spektrochemischem Wege fast stets mit der rein chemischen Arbeitsweise Hand in Hand, die auch in der neueren Zeit vielfach eine wertvolle Erweiterung erfahren hat; so sei nur an die für die Gruppe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe wichtige Ozonaufspaltung erinnert.

Das Gebiet, auf dem die Refraktometrie vor allem als Hilfsmethode zu Ehren gekommen ist, ist das der Terpene und Kampfer; sehr frühzeitig machte sich Brühl an die Untersuchung dieser Körpergruppe, welche der Erforschung auf rein chemischem Wege so viel Widerstand entgegen setzte. Wenn er, allein fußend auf den Resultaten der spektrochemischen Beobachtungen neben großen Erfolgen mancherlei Irrtümer beging, von denen manche Wallach auf rein chemischem Wege als solche nachweisen konnte, so lag dies hauptsächlich daran, daß Brühl damals nur das verschiedene optische Verhalten sättigungsisomerer Körper bekannt war.

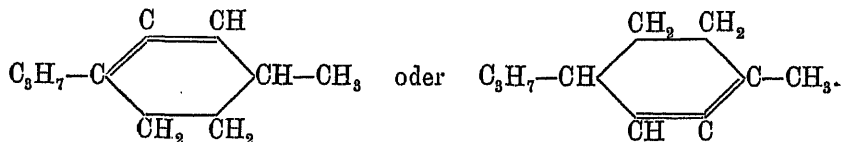
Zudem verwandte Brühl für seine Untersuchungen vielfach fremde Präparate, deren Reinheit er zu weitgläubig voraussetzte; oder er fußte gar auf optischen Bestimmungen anderer Forscher, deren Zuverlässigkeit er überschätzte. So war es möglich, daß er z. B. das Camphen für eine gesättigte Verbindung ansah und ihm der optischen Bestimmung gemäß die Formeln



zuschrieb, ebenso wie er auch dem Pinen eine ähnliche Struktur erteilte. Auch Terpenen, deren Zusammensetzung und deren im Molekül vorhandene Anzahl der Aethylenbindungen Brühl richtig bekannt waren, legte er nach der refraktometrischen Untersuchung Strukturformeln zu, die sich als alles andere denn als richtig erwiesen haben, so dem Citren¹⁾ = Limonen die Formel



oder gar dem Sylvestren¹⁾ die Konfiguration



¹⁾ Ber. 21, 145 [1888].

Ein Gebiet, wo die Strukturbestimmung auf spektrochemischem Wege in früherer Zeit besonders versagte, ist das der desmotropen Körper. Bevor die exaltierende Wirkung der konjugierten Stellung von Doppelbindungen bekannt war, wurde einem System von der Form —C=C—C—C—

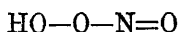


sehr vielfach — und dies im Widerspruch zum tatsächlichen Struktur-
bau — die Enolform —C=C—C=C— zugeschrieben, einfach deshalb,



weil dieser mit zwei Aethylenbindungen rechnende theoretische Wert den auf Grund der damals noch unbekannten Exaltation erhöhten Refraktionszahlen näher kommt.

Mit ganz besonderem Mißtrauen sind vielfach spektrochemische Konstitutionsbestimmungen bei komplizierten Stickstoffverbindungen aufzunehmen. „Hier ist der Spektrochemiker mit Brühl vielfach durchgegangen¹⁾.“ Der überaus großen Variationsfähigkeit der Stickstoffdaten in optischer Beziehung, die, wie wir sahen, im ungesättigten Charakter dieses Elementes zu suchen ist, muß dadurch Rechnung getragen werden, daß Vergleiche zu spektrochemischen Zwecken nur innerhalb der engsten Grenzen gezogen werden. Dieses erste Gebot hielt Brühl nicht ein, und so kommt es, daß er z. B., um einen besonders krassen Fall zu nennen — der Salpetersäure auf Grund der optischen Daten den Molekülbau



zuerteilte, eine Formulierung, die auf Grund des chemischen Befundes sehr befremden muß.

Auch eine zweite Hauptregel wurde mitunter sehr vernachlässigt, indem Konstitutionsbestimmungen auf Grund der in Lösung erhaltenen refraktometrischen Bestimmungen angestellt und solche Ergebnisse womöglich den an homogenen Körpern erzielten Resultaten gleichgestellt wurden.

Die Unzuverlässigkeit der in Lösung ermittelten Refraktionswerte wurde im Verlaufe dieser Darstellung mehrfach kurz berührt, während sich ein besonderer Abschnitt mit diesen Verhältnissen noch eingehend zu beschäftigen haben wird (S. 188). Zu welchen Schlüssen diese Heranziehung von in Lösung ermittelten Daten für die Konstitutionsbestimmung unter Umständen führen kann, dafür sei ebenfalls ein Beispiel den Brühlschen Stickstoffarbeiten entnommen.

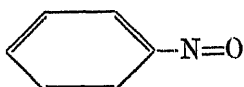
Bei der Untersuchung des Nitrosobenzols erhielt Brühl²⁾ sehr verschiedene auf die Gruppe NO berechnete Aequivalente, wenn er die Untersuchung einmal in alkoholischer Lösung anstellte, das andere Mal Benzol als Lösungsmittel verwandte:

¹⁾ Auwers, Nachruf für Brühl, Ber. 44, 3757 [1911].

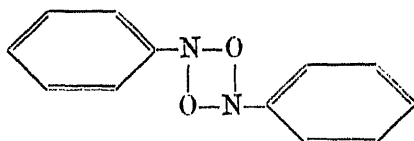
²⁾ Z. phys. Chem. 26, 48 [1898].

Gruppe NO im Nitrosobenzol	% Nitrosobenzol	D
Alkoholische Lösung	53,10	4,63
Benzollösung	12,08	6,17

Obwohl Brühl bekannt war, daß bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel mitunter ganz verschiedene Daten resultieren (vgl. S. 194), meinte er auf Grund der obigen Zahlen nun dem Nitrosobenzol für den Fall, daß die Lösung des Körpers in Benzol erfolgte, die Formel



zuschreiben zu können, wogegen für die in Alkohol gelöste Substanz Doppelmoleküle von der Formel



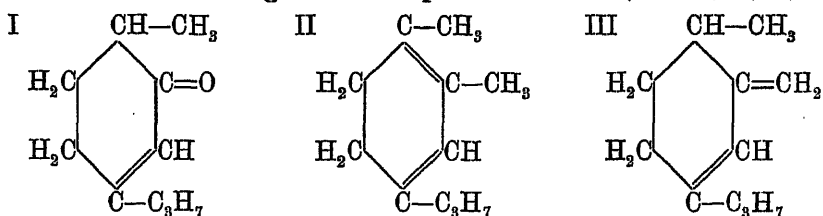
nachgewiesen sein sollten.

In der Möglichkeit, quantitative Größen in den „Normalwerten“ zur Konstitutionsbestimmung heranzuziehen, hat die heutige Spektrochemie gegenüber früher einen Riesenschritt vorwärts getan und wird nun bei richtiger Beschränkung in deren Anwendung sehr viel sicherer arbeiten. So wird denn auch ihren heutigen Ergebnissen z. B. bei den Terpenen α -Terpinen (Carvenen), Phellandren, Isocarvestren, ferner bei sonstigen Menthadienen und Menthatrienen, den Hydrobenzolen usw. bedeutend mehr Vertrauen zu schenken sein. Auf die einzelne Behandlung aller dieser Fälle einzugehen, erübrigt sich; in fast allen diesen Fällen sind mehrere Konfigurationen möglich, die sich durch die Lage der Doppelbindungen und der Seitenketten unterscheiden. Der Vergleich der erhaltenen Refraktions- und Dispersionswerte mit den Normalwerten hat nun weiteren Aufschluß zu geben. Da diese Konstitutionsbestimmungen fast stets nur auf dem Vergleiche der beobachteten Refraktions- und Dispersionsdaten mit den Normalwerten von Systemen, welche für den fraglichen Körper in Betracht kommen können, beruhen, so wird es genügen, diese Arbeitsweise an einigen wenigen Beispielen vorzuführen.

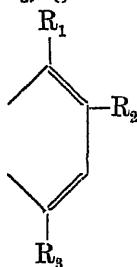
1. Rupe und Emmerich ¹⁾ erhielten durch Einwirkung von Grignard-

¹⁾ Ber. 41, 1752 [1908].

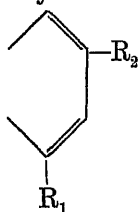
schem Reagens auf Carvenon (I) einen Kohlenwasserstoff, dem sie die Formel II in Anlehnung an seine optischen Daten ($E M_D + 1,47$, $E \Sigma_D$



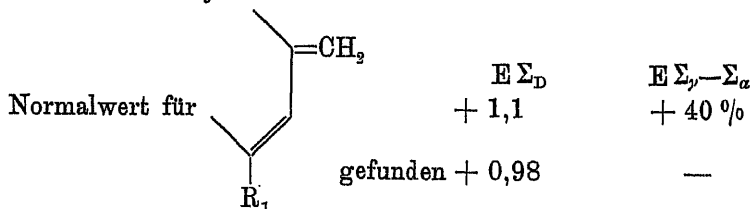
+ 0,98) erteilten. Für einen cyclischen Körper mit einmal zentral (R_2) und zweimal seitlich (R_1 und R_3) gestörter Konfiguration



wäre die spezifische Refraktion außerordentlich hoch, denn nach den von Auwers und Eisenlohr¹⁾ aufgestellten Normalwerten kommt einem ähnlichen derartigen alicyclischen System



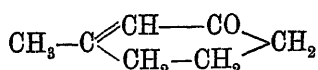
[eine zentrale Störung (R_2) und eine seitliche (R_1)] nur eine spezifische Exaltation von 0,3 Einheiten zu, was die obige Formulierung für den Körper von Rupe und Emmerich ausschließt. Dagegen ist ihm mit Auwers und Eisenlohr die Formulierung III mit der semicyclischen Doppelbindung zuzuschreiben, wie ein Blick auf die Normalwerte eines solchen Systemes lehrt:



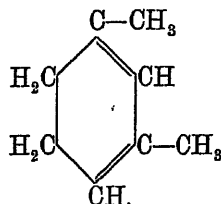
(eine seitliche Störung (R_1) und eine zentralstörende Ringbindung).

¹⁾ Journ. pr. Chem. (2) 82, 111 [1910].

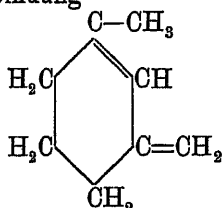
2. Einem Dihydroxylol aus 1-Methylcyclohexen-(1-)on-3,



durch Einwirkung von Methylmagnesiumhalogen dargestellt, erteilte Klages¹⁾, fußend auf Darstellung und optischen Daten ($E_{M_D} + 1,07$, $E_{M_\gamma} - M_\alpha + 0,44$) die Formulierung



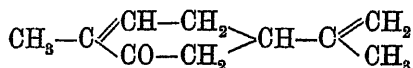
Die hieraus berechneten spezifischen Exaltationen $E\Sigma_D + 1,0$ $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha + 40\%$ vertragen sich durchaus nicht mit dem schon oben erwähnten Normalwert für ein derartiges System ($E\Sigma_D + 0,3$; $E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha + 15\%$), wogegen auch in diesem Falle die Formulierung mit einer semicyclischen Doppelbindung



die beste Stütze in den identischen Zahlen der Normalwerte findet²⁾. Tatsächlich ist es in diesem Falle geglückt, für diesen Strukturbau den Nachweis auf chemischem Wege in einer Ozonaufspaltung zu führen³⁾.

Nicht immer vermag jedoch die spektrochemische Methode den völlig eindeutigen Entscheid zu treffen, wofür das folgende Beispiel einen Beleg geben soll.

3. Für eine aus Carvon



durch Einwirkung von Jodmethyl nach Grignard gewonnene Verbindung hatten Klages⁴⁾ und Rupe⁵⁾ nach vorhergehender [anderer Ansicht auf Grund der optischen Daten (E_{M_D} im Mittel $+ 0,43$;

¹⁾ Ber. 40, 2362 [1907].

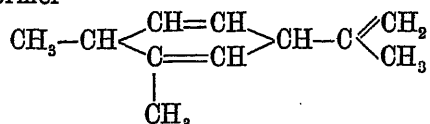
²⁾ Journ. pr. Chem. (2) 82, 104 [1910].

³⁾ Auwers und Peters, Ber. 43, 3080 [1910].

⁴⁾ Ber. 40, 2360 [1907].

⁵⁾ Ber. 41, 1393 [1908].

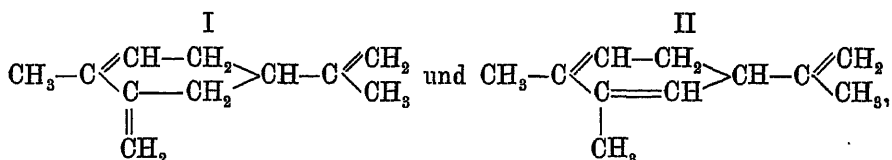
$EM_p - M_a + 0,24$) die Ueberzeugung gewonnen, daß ein unkonjugiertes System von der Formel



vorläge.

Auwers und Eisenlohr¹⁾ prüften diese Annahme als nicht sehr wahrscheinlich nach; unter Benutzung der Σ -Werte erhielten sie die Mittelzahlen $E\Sigma_D + 0,43$, $E\Sigma_p - \Sigma_a + 15\%$, welche durch ihre Höhe ein unkonjugiertes System, wie es Klages und Rupe annehmen, ausschließen.

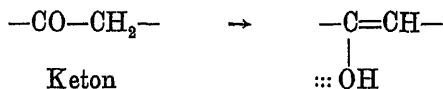
Diese deutlichen Exaltationen ergeben vielmehr im Vergleich mit vorhandenen Normalwerten die Wahl zwischen den Formeln



welche beide ein zweifach zentralgestörtes konjugiertes System enthalten. Wenn auch die geringen Ueberschüsse eher für die Formulierung II sprechen (— die semicyclische Bindung der Form I bedingt ihr gegenüber die höheren Werte —), so wird man in diesem Falle nicht unbedingt eine der beiden Möglichkeiten als sicher zutreffend bezeichnen können. Dieser Ansicht hat sich inzwischen Rupe²⁾ auf Grund späterer Untersuchungen angeschlossen.

Bei der Durchführung derartiger Konstitutionsbestimmungen auf spektrochemischem Wege wird man jedoch, wenn irgend möglich, stets Anlehnung an die rein chemische Beweisführung zu suchen haben.

Durch die neueren spektrochemischen Gesetzmässigkeiten hat auch die Behandlung tautomerer Formen eine viel sicherere Grundlage erfahren. Nach ihnen wird in der Enolform auch die Konjugationswirkung der Nebenvalenzen des Sauerstoffatoms gegenüber der Aethylenbindung



Keton

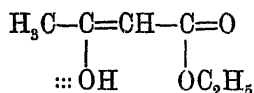
Enol

in Betracht gezogen, und es werden mithin erhöhte Werte gegenüber der früheren Berechnung, welche nur das eingesetzte Inkrement für die Aethylenbindung in Rücksicht zieht, erwartet. Tritt gleichzeitig die im

¹⁾ Ber. 43, 827 [1910].

²⁾ Ber. 44, 2713 [1911].

Enol entstandene Kohlenstoffdoppelbindung mit einer anderen Doppelbindung in konjugierte Stellung, so berücksichtigt die heutige spektrochemische Betrachtung nun das gehäuft konjugierte System aus Nebenvalenzen und Doppelbindungen, wie ein solches z. B. im Acetessigester in der Form



vorliegt.

In dieser Art war es Auwers¹⁾ möglich, den Enolgehalt des frischen homogenen Acetessigesters auf 8% anzugeben, während eine neuere zuverlässige chemische Methode diesen Betrag zu 7,4% verzeichnet²⁾. Daß Brühl³⁾ diesem Acetessigester noch die reine Ketoform zugesprochen hatte, zeigt, wie solche Erfolge den neueren Hilfsmitteln der Spektrochemie (verbesserte Äquivalente, Normalwerte usw.) zu verdanken sind.

Zusammengestellte Literatur.

1. Acetessigester, Brühl, Ber. **25**, 366 [1892]. Ber. **38**, 1868 [1905]; Z. phys. chem. **50**, 1 und **51**, 1 [1905]; Knorr, Ber. **44**, 1138 [1911]; Hantzsch, **43**, 3049 [1910]; Ber. **44**, 1771 [1911] und Auwers, Ber. **44**, 3525 [1911]. Ber. **45**, 968 [1912].
2. Alloocimen, Enklaar, Rec. trav. chim. **26**, 162 [1907] und **27**, 432 [1908]; Auwers und Eisenlohr, Journ. pr. Chem. (2) **84**, 41 [1911].
3. Anthranil, Brühl, Ber. **36**, 3634, 4294 [1903]; O. Schmidt, Z. phys. Chem. **59**, 507 [1907].
4. Azoxybenzol, Brühl, Z. phys. Chem. **25**, 600 [1898].
5. Benzol, Brühl, Ber. **14**, 1302 [1881]. Z. phys. Chem. **1**, 307 [1887]. Ber. **20**, 2288 [1887]. Ber. **24**, 650 [1891]. Ber. **25**, 2638 [1892]. Journ. pr. Chem. (2) **49**, 201, 503 [1894]. Ber. **27**, 1065 [1894]. Ber. **28**, 2981 [1895].
6. Camphergruppe, Brühl, Ber. **37**, 761, 2156, 2163 und 2178 [1904].
7. Camphocarbonsäure, Brühl, Ber. **35**, 3510, 3619, 4030, 4113 [1902]. Ber. **36**, 668, 1305, 1472, 1722 [1903]. Ber. **37**, 2512, 3943 [1904].
8. Diazobenzolverbindungen, Brühl, Z. phys. Chem. **26**, 53, 58 [1898].
9. m-Dihydroxylol, Klages, Ber. **40**, 2362 [1907]; Auwers und Eisenlohr, Ber. **43**, 832 [1910]. Journ. pr. Chem. (2) **82**, 104 [1911]; Auwers und Peters, Ber. **43**, 3076, 3111 [1910].
10. Epichlorhydrin, Brühl, Ber. **24**, 650 [1891].
11. Hydroxylamine, Brühl, Ber. **26**, 2508 [1898], **27**, 805 [1894]. Z. phys. chem. **26**, 577 [1898]; Eyer, Diss. Heidelberg 1911.
12. Hydroaromatische Säuren und Ester, Auwers und Peters, Ber. **43**, 2094 [1910]; Auwers und Ellinger, Ann. **387**, 200 [1911].
13. Ionen, Auwers und Eisenlohr, Journ. pr. Chem. **84**, 61 [1911].

¹⁾ Ber. **44**, 3525 [1911].

²⁾ K. H. Meyer, Ann. **380**, 220 [1911].

³⁾ Ber. **25**, 366 [1892], **38**, 1868 [1905].

14. Isonitrile, Eisenlohr, Z. phys. Chem. **79**, 141 [1912].
15. Menthadiene, s. auch unter Terpene; Auwers, Ber. **42**, 424 [1909]; Auwers und Eisenlohr, Ber. **43**, 823, 830 [1910]; J. pr. chem. (2) **82**, 107, 108, 109, 111, 113 [1910]; Semmler, Ber. **39**, 4423 [1906]; Ber. **40**, 2966 [1907]; Harries, Ann. **328**, 322 [1903].
16. Menthatriene, Rupe und Lichtenhan, Ber. **39**, 1119 [1906]; Rupe, Ber. **41**, 1393 [1908]; Ber. **44**, 2702 [1911]; Rupe und Emmerich, Ber. **41**, 1750 [1908]; Klages und Sommer, Ber. **39**, 2306 [1906]; Auwers und Eisenlohr, Ber. **43**, 827 [1911].
17. Methylbernsteinsäureester, Brühl, Journ. pr. Chem. (2) **47**, 274 [1893].
18. Naphthalin, Brühl, Z. phys. Chem. **1**, 307 [1887].
19. Nitramine und Nitramide, Brühl, Z. phys. Chem. **25**, 613 [1898] und **26**, 60 [1893].
20. Nitrokohlenwasserstoffe, Brühl, Z. phys. Chem. **25**, 629 [1898]; Hantzsch und Meisenburg, Ber. **43**, 95 [1910].
21. Nitrophenole, Hantzsch und Meisenburg, Ber. **43**, 95 [1910].
22. Nitroacylamine, Brühl, Z. phys. Chem. **25**, 602 [1898].
23. Nitrosoalkylurethane, Brühl, Ber. **32**, 2177 [1899], **36**, 3634, 4294 [1903]; O. Schmidt, Z. phys. Chem. **59**, 507 [1907].
24. Nitrosokohlenwasserstoffe, Brühl, Z. phys. Chem. **26**, 48 [1898].
25. Nitrosourethane, Brühl, Z. phys. Chem. **26**, 55 [1898], Ber. **35**, 1148 [1900].
26. Ocimen, Enklaar, Rec. trav. chim. **26**, 162 [1907] und **27**, 432 [1908]; Auwers und Eisenlohr, Journ. pr. Chem. **82**, 831 [1910].
27. Paraldehyd, Brühl, Ber. **24**, 650 [1891].
28. Phenylhydroxylamin, Brühl, Z. phys. Chem. **26**, 52 [1898].
29. Phoron, Auwers und Eisenlohr, Journ. pr. Chem. (2) **84**, 76 [1911].
30. Pyrazin, Brühl, Z. phys. Chem. **79**, 15 [1912].
31. Pyridazin, Brühl, Z. phys. Chem. **79**, 16, 491 [1912].
32. Pyron, Brühl, Ber. **24**, 2450 [1890].
33. Salpetersäure, Brühl, Z. phys. Chem. **25**, 629 [1898].
34. Salpetrigsäure, Brühl, Z. phys. Chem. **25**, 629 [1898].
35. Sauerstoff, molekularer, Brühl, Z. phys. Chem. **25**, 606 [1898].
36. Stickoxydul, Brühl, Z. phys. Chem. **25**, 606 [1898].
37. Stickstoff, molekularer, Brühl, Z. phys. Chem. **25**, 606 [1898].
38. Tautomerie, (s. auch unter Acetessigester), Brühl, Journ. pr. Chem. (2) **50**, 119 [1894]; Ber. **27**, 2378 und 2394 [1894]; Ann. **291**, 137 und 217 [1896]; Z. phys. Chem. **34**, 31 [1900]; Z. phys. Chem. **50**, 1 [1904], **51**, 1, 513 [1905]; Ber. **38**, 1868 [1905].
39. Terpene, s. auch unter Menthadiene, Brühl, Ber. **21**, 145, 457 [1889]; Ber. **24**, 3701 [1891]; Ber. **25**, 145, 151, 547, 1788, 1796, 2087 [1892]; Ber. **26**, 284 [1895]; Ber. **32**, 1222 [1899]; Wallach, Ann. **245**, 191 [1888]; Auwers, Ber. **42**, 424 [1909]; Ann. **38**, 240 [1912]; Semmler, Ber. **39**, 4423 [1906], **40**, 2966 [1907]; Harries, Ann. **328**, 322 [1903]; Auwers und Eisenlohr, Journ. pr. Chem. (2) **82**, 107, 108, 109, 111 und 113 [1910]; Ber. **43**, 823, 830 [1910]; Eykman, Chem. Weekblad **3**, 701 [1906].
40. Wasser, Brühl, Ber. **30**, 162 [1897].
41. Wasserstoffsuperoxyd, Brühl, Ber. **28**, 2847 [1895]; Ber. **30**, 162 [1897]; Ber. **33**, 1709 [1900].

Das Brechungsvermögen der gasförmigen und festen Körper.

1. Gasförmige Körper.

Wie im allgemeinen Teil ausgeführt wurde, nahmen die refraktometrischen Untersuchungen an Beobachtungen von Gasen ihren Ausgang. Auf das Brechungsvermögen der gasförmigen Körper soll hier nur in aller Kürze so weit eingegangen werden, als diese gegenüber den Flüssigkeiten eine Sonderstellung einnehmen.

Nach Dulong¹⁾ ist wohl nach einer Mischungsformel der Zusammenhang zwischen den Refraktionen eines Gasgemenges und der einzelnen Bestandteile zu ermitteln, nicht aber für den Fall, daß diese Bestandteile zu einer chemischen Verbindung zusammengetreten sind. Die Richtigkeit dieser These ergibt sich aus einem Vergleich der für gasförmige Verbindungen beobachteten Refraktionen mit den Werten, die sich additiv aus den Refraktionen ihrer Bestandteile ermitteln. Aus den Daten früherer Beobachter²⁾ findet Brühl³⁾ folgende Werte:

	Wasser- stoff	Sauer- stoff	Stick- stoff	Chlor	Brom	Cyan	Kohlen- oxyd
	H ₂	O ₂	N ₂	Cl ₂	Br ₂	(CN) ₂	CO
$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{M}{d}$	2,08	4,06	4,41	11,55	16,61	12,06	5,03

Es ergeben sich nun stets Differenzen zwischen den beobachteten Refraktionswerten der gasförmigen Verbindungen und den Zahlen, die additiv aus obigen Angaben für die Komponenten berechnet werden, wie die folgenden Werte zeigen:

n ² -Formel	Wasser	Ammoniak	Chlorwasser- stoff	Bromwasser- stoff
	H ₂ O	NH ₃	HCl	HBr
beobachtet	3,82	5,63	6,69	8,57
berechnet aus obigen Komponenten	4,41	5,33	6,81	9,49
Differenz	-0,59	+0,30	-0,12	-0,92

¹⁾ Ann. chim. phys. 81, 154 [1826].

²⁾ Biot und Arago, Dulong, Jamin, Ketteler, Mascart, Lorenz, Chapuis und Rivière.

³⁾ Brühl, Z. phys. Chem. 7, 25 [1891]; die obige Zusammenstellung ist Rimbachs Abhandlung über die Beziehungen zwischen Lichtbrechung und chemischer

n ² -Formel	Stickoxyd	Stickoxydul	Cyanwasserstoff	Kohlenoxychlorid
	NO	N ₂ O	HCN	COCl ₂
beobachtet	4,47	7,58	6,63	17,32
berechnet aus obigen Komponenten	4,24	6,44	7,07	16,58
Differenz	+ 0,23	+ 1,18	- 0,44	+ 0,84

Daraus geht hervor, daß die Molekularrefraktion gasförmiger Körper jedenfalls nicht den Grad von additivem Charakter besitzt wie die der flüssigen Körper. Uns bereits bekannte Einflüsse, wie Verschiedenartigkeit des Sauerstoffs nach seiner Bindungsweise, Sonderwert des Chlors, wenn an Carbonyl gebunden usw., sind nicht allein imstande, die großen Abweichungen in allen Fällen zu erklären.

Bei einem Vergleich der Atomrefraktionen, welche an Gasen abgeleitet sind und den entsprechenden Werten, welche die Gesamtableitung der Aequivalente an Flüssigkeiten ergab, lassen sich meist nur untergeordnete Differenzen erkennen, zumal wenn man berücksichtigt, daß die an Gasen erhaltenen Werte Mittelzahlen für weißes, Natrium- und zum Teil Lithiumlicht sind, und hier mit den Konstanten für Natriumlicht verglichen werden:

	H	O	Cl	Br
für Gas ermittelt . . .	1,04	2,02	5,78	8,36
Aequivalent (Eisenrohr)	1,10	1,90	5,97	8,87

Diesen Differenzen entsprechend ergeben sich etwas beträchtlichere Abweichungen für zusammengesetzte Gase, wenn man für die Komponenten die an flüssigen Körpern ermittelten Atomäquivalente zugrunde legt, wie die folgende der genannten Brühlschen Arbeit entnommene Zusammenstellung zeigt:

	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$ Mittelwert aus den Beobachtungen	Berechnet aus der Atom-(Molekular-) refraktion der Be- standteile	Abweichung in %
Chlorwasserstoff . . .	6,70	H+Cl = 6,83	2
Chlorkohlenoxyd . . .	17,32	CO+Cl ₂ = 16,59	4,4
Cyanwasserstoff . . .	6,63	H+CN = 7,21	8,7
Ammoniak	5,63	H ₂ +N = 5,36	5
Kohlensäure	6,71	CO+O = 7,08	5,5
Chloräthyl	16,35	HCl+C ₂ H ₅ = 17,49	7
Stickoxyd	4,46	N+O = 4,25	5
Stickoxydul	7,58	N ₂ +O = 6,45	17,5
Wasser	8,82	H ₂ +O = 4,14	8,4

Zusammensetzung der Körper, Graham-Ottos Lehrbuch der Chemie I, 3, 638 entnommen.

¹⁾ Mittel aus einfach gebundenem (O' und O') und Carbonylsauerstoff (O'').

Mit dieser Sonderstellung der Gase stimmt auch die an anderer Stelle besprochene Tatsache überein, daß mit keiner der Refraktionsausdrücke eine wirkliche Konstanz von Refraktion und Dispersion für den flüssigen und gasförmigen Zustand zu erhalten ist (vgl. S. 19 u. 22).

2. Feste Körper.

Mit der Untersuchung des Refraktionsvermögens der festen Körper wird sich der Chemiker außerordentlich selten beschäftigen und vorziehen, wenn möglich die Schmelzform oder eine Lösung des festen Körpers der Beobachtung zu unterwerfen. Auf jeden Fall wird sein Arbeitsgebiet kaum über den einfachsten Fall, die Untersuchung von amorphen oder regulär kristallisierten Körpern hinausgehen, zumal ihm die meisten Refraktometer diese Beschränkung auferlegen.

I. Amorphe oder regulär kristallisierende Körper.

Die optisch isotropen, also die amorphen oder regulär kristallisierten Körper besitzen nur einen einzigen, von der Richtung der Lichtstrahlen im Stoff unabhängigen Berechnungsexponenten. Zu seiner Bestimmung schleift man an einem größeren Stück zwei zueinander im rechten Winkel stehende Flächen an, wovon die eine, die mit besonderer Sorgfalt zu schleifen ist, plan an Stelle des Trogcs auf das Prisma unter Benetzung der Berührungsstelle durch eine stark brechende Flüssigkeit (Monobromnaphtalin oder Methylenjodid) aufgesetzt wird. Die weitere Ermittlung der Brechungsexponenten bietet keine Verschiedenheit von der Untersuchung der Flüssigkeiten, ebensowenig wie die Berechnung nach einem der für die Ermittlung der Molekularrefraktion und -dispersion benützten Refraktionsausdrücke.

Zur Bestimmung des Brechungsexponenten optisch isotroper Körper kommt ferner die Le Blancsche Methode¹⁾ in Betracht, die gestattet, den für die Untersuchung von Flüssigkeiten eingerichteten Apparat ohne weiteres zu benutzen.

Die Substanz wird fein gepulvert und nun mit einem inaktiven Flüssigkeitsgemisch aus einem stärker und einem schwächer brechenden Medium bedeckt, das für den benutzten Lichtstrahl genau denselben Brechungsexponenten wie der feste Körper zeigt. Durch Zugabe einzelner Tropfen wird dieser Punkt erreicht, der sich durch eine scharfe Grenze zwischen Hell und Dunkel anzeigt. Als stark brechende Substanz verwandte Le Blanc Monobromnaphtalin, dem je nachdem Aceton, Aether, Aethylalkohol, Benzol oder Toluol zugesetzt wurde; sein Unter-

¹⁾ Z. phys. Chem. 10, 433 [1892].

suchungsmaterial bildeten in erster Linie die Alaune. Da jedoch für die meisten organischen Körper kaum geeignete inaktive Medien vom nötigen Lichtbrechungsvermögen zur Verfügung stehen, wird man für solche in den allermeisten Fällen auf diese hübsche Methode verzichten müssen.

II. Anisotrope Körper.

A. Die anisotropen Körper verlangen die Feststellung mehrerer Brechungsexponenten der Lichtart in bestimmter Richtung des Kristalls. Bei den optisch einachsigen Körpern ist der Index des ordinären (o) und des extraordinären Strahles (e) zu bestimmen und diese beiden Daten im Refraktionsausdruck zu vereinigen, was nach Dufet¹⁾ am besten für den mittleren Index n durch Verwendung des geometrischen Mittels in der Form der Gleichung $n = \sqrt[3]{o^2 \cdot e}$ geschieht, die mit genügender Annäherung in den einfacheren Ausdruck

$$n = \frac{1}{3} (2o + e)$$

umzuformen ist.

B. Für die optisch zweiachsigen Kristalle sind die drei Hauptbrechungsindices α , β und γ zu ermitteln; der Ausdruck für ihren mittleren Index lautet, ebenfalls nach Dufet, $n = \sqrt[3]{\alpha \cdot \beta \cdot \gamma}$, oder angenähert

$$n = \frac{1}{3} (\alpha + \beta + \gamma).$$

Derartige Refraktionsbestimmungen an festen Körpern wurden in erster Linie zum Vergleiche mit den in Lösung ermittelten Daten angestellt²⁾. So hat auch Pope³⁾ auf Grund von Bestimmungen an festen Körpern die Atomäquivalente für eine größere Reihe von Elementen und Gruppen unter Benutzung der Gladstone-Daleschen Formel und bezogen auf den Strahl D ermittelt. Diese Äquivalente sind wegen des Vergleiches mit den in homogen flüssiger und gasförmiger, sowie mit den in gelöster Form ermittelten Konstanten von allgemeinerem Interesse:

¹⁾ Bull. soc. de Min. 10, 77 [1887].

²⁾ Literatur nach Rimbach a. a. O. Tutton, Journ. Chem. Soc. 69, 1580 [1896]. Topsoë und Christiansen, Ann. chim. phys. (5) 1, 5 [1874]. Gladstone und Hibbert, Journ. Chem. Soc. 67, 831 [1895]. Le Blanc und Rohland, Z. phys. Chem. 19, 261 [1896]. Soret, Arch. Sc. Phys. Nat. (3) 12, 553 [1884]. Dufet, Bull. soc. de Min. 10, 77 [1887]. Pope, Journ. Chem. Soc. 69, 1580 [1896].

³⁾ Pope, l. c.

Na	4,1	Al	14,61
Li	4,45	Cr'''	22,25
K	7,64	Ga	16,52
Rb	10,31	Cl	10,99
Cs	15,25	Br	17,26
NH ₄	11,88	J	29,04
Sr	13,95	NO ₃	13,47
Ba	18,94	SO ₄	17,08
Pb	30,02	SeO ₄	24,11
Te	22,14	CrO ₄	37,13
Mg	8,81	ClO ₃	17,86
Zn	12,40	BrO ₃	23,0
Ni	12,84	S ₂ O ₆	34,39
Co	13,18	Si ₃ Cl ₆	86,5
Fe''	13,38	SiF ₆	11,51
Fe'''	23,03	H ₂ P ₂ O ₇	21,6
Cu	13,52	H ₂ AsO ₄	27,72
Mn	14,04	H ₂ O (Kristall-	5,7
Cd	16,58	wasser)	

Im Anschluß an diese Refraktionsäquivalente gibt Pope eine größere Zusammenstellung von Beobachtungen verschiedener Forscher, welche mit den nach obigen Äquivalenten berechneten Daten zusammengestellt werden; ihr sind die folgenden Verbindungen aufs geradewohl entnommen:

	Kristallsystem $\frac{n-1}{d} \cdot M$	beobachtet	berechnet	Differenz
K ₂ Mg(SO ₄) ₂ , 6H ₂ O	regulär	92,45	92,45	± 0,00
Rb ₂ Fe(SO ₄) ₂ , 6H ₂ O	"	102,29	102,36	- 0,07
Cs ₂ Mn(SO ₄) ₂ , 6H ₂ O	"	112,01	112,38	- 0,37
K ₂ SO ₄	rhombisch	32,35	32,36	- 0,01
MgSO ₄ , 7H ₂ O	"	65,27	65,79	- 0,52
(NH ₄) ₂ SiF ₆	quadratisch	33,26	34,27	- 1,01
MgSiF ₆ , 6H ₂ O	hexagonal	54,35	54,52	- 0,17
K ₂ Al ₂ (SO ₄) ₄ , 24H ₂ O	quadratisch	249,56	249,62	- 0,06
(NH ₄) ₂ Fe ₂ (SO ₄) ₄ , 24H ₂ O	"	272,32	273,94	+ 1,62
RbCl	"	21,07	21,30	- 0,23

Die Uebereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten ist zum Teil sehr gut; zum Teil treten aber recht beträchtliche Differenzen nach beiden Richtungen hin auf, die in dem Popeschen Material mit 3,8% ihr Maximum erreichen.

Die bisher genannten Untersuchungen erstrecken sich nur auf anorganische Körper, und hatten für die vorliegende Behandlung demnach nur insoweit direktes Interesse, als sie der Untersuchung organischer Körper in festem Zustande als Unterlage dienen können; dasselbe wäre von einer vielleicht noch zu erwähnenden Arbeit von

Mallard¹⁾ zu sagen, die sich mit den Metalloxyden und besonders mit den Silicaten beschäftigt. In erster Linie organische Körper zieht eine neuere Untersuchung von Heydrick²⁾, in Betracht, welche mit Hilfe der spezifischen Refraktion einen Einblick in die Natur der kristallisierten Körper zu gewinnen versucht. Als Resultat gibt sie an, daß auch für solche die Landoltischen Gesetzmäßigkeiten über metamere und polymere Körper gültig seien (S. 35), wogegen die verschiedene Anordnung der Moleküle im kristallisierten Zustand nur von sehr untergeordnetem Einfluß ist, wie die folgenden Beispiele zeigen:

		$\frac{n-1}{d}$
Resorcin	rhombisch	0,4686
Hydrochinon . . .	"	0,4688
Brenzkatechin . . .	monoklin	0,4674
o-DinitrotoInol . .	"	0,3998
p-DinitrotoInol . .	rhombisch	0,4009

Auf Grund solcher Beobachtungen lassen sich insoweit Resultate erzielen, als z. B. Kalkspat und Aragonit als polymere, Anatas, Brookit und Rutil als metamere Modifikationen anzusprechen sind.

¹⁾ Traité de Cristalographie 2, 490 [1884].

²⁾ Zeitschr. f. Krist. u. Min. 48, 243 [1911]; vgl. auch hierzu Barvès, a. a. O. 42, 410 [1906] Ref. und Taubert, 44, 313 [1908] Ref.

Das spektrochemische Verhalten von Gemischen und Lösungen.

Daß eine prinzipielle Scheidung zwischen an homogenen Körpern oder an Gemischen und Lösungen ermittelten optischen Daten berechtigt, ja nötig ist, werden erst die Ausführungen am Schlusse dieses Abschnittes begründen. Nehmen wir jedoch einstweilen ihr Ergebnis voraus: nur Refraktions- und Dispersionsbestimmungen, angestellt an homogenen Substanzen sind frei von störenden Einflüssen, die unvorherzusehender Weise eintreten können und dadurch imstande sind, jeglichen Aufschluß dieser optischen Daten zu verwischen.

Wie manche kurzgestreifte Ausführung im allgemeinen Teil, die hier etwas näher zu beleuchten ist, und vor allem die Landoltschen Methoden der optischen Analyse zeigen, ist man erst allmählich und verhältnismäßig spät zu dem heutigen Standpunkt gekommen, der besagt, daß optische Untersuchungen, an Lösungen angestellt, schlechtweg für spektrochemische Gesetzmäßigkeiten nicht herangezogen werden dürfen. Wie man zu ihm gelangte, dies zu schildern, wird u. a. die Aufgabe dieses Abschnittes sein.

Daß man nach einer Mischungsformel aus den Daten für das Gemisch und die eine Komponente (Dichte, Index und Prozentgehalt) die Refraktion für die zweite Komponente ermitteln könne — ebenso wie dies auch für ein Gemisch von mehr als zwei Anteilen durchzuführen ist — hatten zuerst Biot und Arago¹⁾ in dem Satze ausgesprochen: die brechende Kraft von Gemengen ist die Summe der entsprechenden Werte der Bestandteile (S. 16). Zur Berechnung bedienten sie sich des Refraktionsausdruckes in der Form

$$\frac{N^2 - 1}{D} = a \frac{n_1^2 - 1}{d_1} + b \frac{n_2^2 - 1}{d_2} + \dots,$$

in dem N und D den Brechungsexponenten und die Dichte des Gemenges, n_1 , d_1 , n_2 , d_2 usw. die entsprechenden Größen für die Bestandteile, ferner a und b ihre Gewichtsanteile im Gemenge bezeichnen. Von Biot und

¹⁾ Ann. chim. phys. 1, 1 [1816].

Arago wie ferner von Dulong wurden derartige Untersuchungen an Gasen durchgeführt, wobei besonders Dulong nachwies, daß entgegen der Gültigkeit bei Gemischen diese Mischungsformel chemischen Verbindungen nicht gerecht wird (S. 16 u. 182). Bei ihren Versuchen an Gemengen von Flüssigkeiten und Lösungen fester Körper gaben Gladstone und Dale¹⁾ zur Prüfung ihres Refraktionsausdruckes der Mischungsformel von Biot und Arago eine andere Form, in dem sie statt der Gewichtsanteile die Volumanteile einsetzten und auch die angenäherte Gültigkeit dieses Ausdruckes

$$(n - 1) v = (n_1 - 1) v_1 + (n_2 - 1) v_2$$

bei Mischungen für bestätigt hielten. In seiner eingehenden Arbeit über Refraktionsverhältnisse kehrte dagegen Landolt wieder zu der älteren Form, welche die Gewichtsanteile benutzt, zurück, und sie ist es, welche seither ausschließlich unter Benutzung irgend eines Refraktionsausdruckes, meist der Gladstone-Daleschen (I) oder der Lorentz-Lorenzschen (II) Formel gebraucht wird und dann für die spezifische Refraktion lautet:

$$\text{I. } R = \frac{n_1 - d}{d_1} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_2 - 1}{d_2} \cdot \frac{100 - p}{p}$$

$$\text{II. } R = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{100}{p} - \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot \frac{100 - p}{p},$$

und sich für die Molekularrefraktion in die Form

$$\text{I. } M = \left[R_1 \frac{100}{p} - R_2 \cdot \frac{100 - p}{p} \right] \times \text{M.G.}$$

$$\text{II. } M = \left[R_1 \frac{100}{p} - R_2 \cdot \frac{100 - p}{p} \right] \times \text{M.G.}$$

zusammenfassen läßt, wobei p den Prozentgehalt der Lösung an gelöstem Bestandteil, n_1 und d_1 die Daten der Lösung, n_2 und d_2 die des Lösungsmittels bedeuten. Allgemein wird bei einem Gemische zweier Flüssigkeiten diejenige Komponente, welche zu größeren Prozentanteilen vorhanden ist, als Lösungsmittel bezeichnet.

Der Frage, welcher Refraktionsausdruck für Gemische und Lösungen die besten Dienste leistet, haben eine große Reihe von Physikern und Chemikern Arbeiten gewidmet, auf die sämtlich hier einzugehen, zu weit führen würde; so werden nur einige wenige dieser Angaben herausgegriffen.

¹⁾ Phil. Mag. (4) 26, 484 [1868]; Proc. 12, 448 [1868].

Von den älteren Arbeiten, die sich mit Gemischen zweier Flüssigkeiten beschäftigen, seien vor allem die von Wüllner¹⁾ und Landolt²⁾ genannt; die Wüllnerschen Zahlen beziehen sich nur auf die n -Formel und wurden von Ostwald³⁾ durch die auf die n^2 -Formel umgerechneten Daten ergänzt:

Glycerin-Wasser				Glycerin-Alkohol			
Glycerin	Wasser	Differenz zwischen beobachteten und berechneten Werten		Glycerin	Alkohol	Differenz zwischen gefundenen und beobachteten Werten	
Teile	Teil	n^2 -Formel	n -Formel	Teile	Teil	n^2 -Formel	n -Formel
3,7	1	0,07‰	0,16‰	4	1	18‰	0,1‰
1	1	1,5 "	0,7 "	2	1	14 "	1,1 "
$\frac{1}{2}$	1	1,0 "	0,6 "	0,998	1	12 "	1,9 "
				0,4997	1	4 "	0,0 "

Nach Landolt:

Gemisch aus			Differenz zwischen beobachteten und berechneten Werten	
			$\frac{na^2 - 1}{na^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{na - 1}{d}$
96	Teile	Methylalkohol . . .	{ - 0,0001	+ 0,0005
88	"	Amylalkohol . . .		
60	"	Essigsäure	{ - 0,0004	- 0,0005
88	"	Buttersäure		
50,7	"	Alkohol	{ - 0,0006	- 0,0003
49,3	"	Wasser		
28,4	"	Alkohol	{ - 0,0016	+ 0,0001
71,6	"	Schwefelkohlenstoff .		
13,11	"	Alkohol	{ + 0,0001	+ 0,0005
86,89	"	Chloroform		

Während aus diesen Landoltschen Zahlen für keine der beiden Formeln eine unbedingte Ueberlegenheit hervorgeht, und Landolt nur für die optische Analyse den Gladstone-Daleschen Ausdruck als überlegen bezeichnet, ergibt sich aus den Wüllnerschen Versuchen die bedeutende Ueberlegenheit der n -Formel für Gemische von Flüssigkeiten, was bisher auch nicht widerlegt wurde.

¹⁾ Pogg. Ann. 183, 1 [1868].

²⁾ Ann. 213, 75 [1882].

³⁾ Allgem. Chemie 2. Aufl. Bd. 1, S. 421.

Nicht in dem gleichen Sinne wurde die Frage für die Lösung eines festen Körpers in einem Lösungsmittel beantwortet. Die Untersuchungen von Gladstone und Hibbert¹⁾, Zecchini²⁾, Le Blanc und Rohland³⁾, Zoppellari⁴⁾ u. a. sprechen keinem der beiden Ausdrücke eine überlegene Stellung zu, wogegen nach einer neueren Arbeit von Bromer⁵⁾ dies doch für die n^2 -Formel zutreffen soll. Dagegen konstatieren sämtliche Forscher ebenso wie eine Reihe von neueren Arbeiten, daß die beiden Formeln nur angenäherte Resultate geben — was für Mischungen wie Lösungen zutrifft — und daher kommt es, daß eine ganze Reihe von neuen Ausdrücken, zum Teil zweigliedrige, aufgestellt wird, mit dem Zwecke, den Bedingungen besser gerecht zu werden⁶⁾.

Sehr eingehend hat sich Kanonnikoff⁷⁾ — um einen Vertreter der älteren Anschauungen über dies Problem zu nennen — mit der Frage nach dem Refraktionsvermögen von Lösungen beschäftigt und zur Lösung der Frage ein großes Material herbeigeschafft. Nach ihm ist das Refraktionsvermögen ausgedrückt durch den Gladstone-Daleschen Ausdruck, völlig unabhängig vom Aggregatzustand und ferner davon, ob die Substanz in homogenem oder gelöstem Zustand untersucht wird; auch spielt nach ihm die Konzentration der Lösung und das Lösungsmittel keinerlei Rolle. Zu betonen ist, daß Kanonnikoff sehr weite Fehlergrenzen gelten läßt, die er den Versuchsfehlern zubilligen zu müssen meint. Seinen Zahlenreihen sind die folgenden Belege entnommen:

Konzentration.

	%	$\frac{na - 1}{d} M$
Essigsäure . .	89,56	21,24
	60,66	21,29
	30,82	21,39
	10,88	21,49

¹⁾ Journ. chem. Soc. 67, 831 [1895].

²⁾ Gazz. chim. ital. 27, I, 358 [1897].

³⁾ Z. phys. Chem. 19, 261 [1896].

⁴⁾ Gazz. chim. ital. 35, I, 355 [1905].

⁵⁾ Wiener Ak. Ber. 110, 929 [1911].

⁶⁾ Vgl. Ketteler, Z. phys. Chem. 2, 912 [1888]; Schütt, Z. phys. Chem. 5, 349 [1890] und 9, 349 [1892]; Pulfrich, Z. phys. Chem. 4, 561 [1891]; Johst, Wied. Ann. 20, 47 [1888]; Hibbert, Phil. Mag. (5) 40, 321 [1895]; vgl. auch S. 21.

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. (2) 31, 321 [1888].

	%	$\frac{n_a - 1}{d} \cdot M$		%	$\frac{n_a - 1}{d} \cdot M$
Chloralhydrat	33,22	47,94	Rohrzucker .	15,00	119,90
	23,64	47,78		11,48	120,95
	11,82	47,81		8,70	120,58
	3,02	48,29		6,42	118,68

Verschiedene Lösungsmittel.

	%	$\frac{n_a - 1}{d} \cdot M$
Kampfer in Benzol	32,30	73,10
" " Aethylalkohol	24,33	72,80
Naphtalin in Benzol	18,77	74,00
" " Aethylalkohol	5,63	73,97
Monobromkampfer in Benzol	7,03	88,70
" " Aethylalkohol	6,09	88,45

Homogen flüssig oder gelöster Zustand.

	$\frac{A - 1}{d} \cdot M$
Zimtalkohol, homogen	72,33
" gelöst in Aethylalkohol	72,64
Phoron, homogen	72,94
" gelöst in Benzol	72,93

Aehnlich wie der Vergleich der homogenen flüssigen Form mit der Lösung zu diesem Resultate führt, tut dies nach Kanonnikoff die Nebeneinanderstellung der Daten für ein festes Salz und seine Lösung, z. B.:

	$\frac{n_a - 1}{d} \cdot M$	
	in Lösung	fest
K_2SO_4	32,29	32,24
$MgSO_4$	23,88	24,60
$ZnSO_4$	26,93	26,30
$CuSO_4$	57,88	58,81
$NaCl$	14,60	14,68

Auf Grund dieser Anschauung leitete Kanonnikoff aus den Lösungen für eine Reihe von Elementen Atomäquivalente ab, ähnlich

wie dies bereits vor ihm Gladstone¹⁾ in sehr viel umfangreicherm Maße unter Bezug auf die Fraunhoferschen Linien A und H unternommen hatte:

	H _a	A (Cauchy)		H _a	A (Cauchy)
Li	3,16	3,00	Mg	7,03	6,47
Na	4,22	4,00	Ca	9,32	9,05
K	7,75	7,40	Zn	9,80	9,40
Cu	11,6	11,30	Sr	11,61	11,25
Rb	12,04	11,60	Cd	13,03	12,66
Ag	13,05	12,53	Ba	15,84	15,28
Cs	19,55	18,70	Hg	19,20	17,90

Der Vergleich von gefundenen und mit diesen Aequivalenten berechneten Zahlen ergibt meist eine recht befriedigende Uebereinstimmung, mitunter aber auch große Abweichungen, z. B.:

	gef.	ber.	Diff.
CaSO ₄ , 2H ₂ O	38,54	38,53	+ 0,01
BaSO ₄	32,91	32,81	+ 0,10
K ₂ SO ₄	32,33	32,50	- 0,16
CaCO ₃	23,10	23,33	- 0,13
CuSO ₄ , 5H ₂ O	58,81	57,96	+ 0,85

In neuerer Zeit wurden derartige Aequivalente für gelöste Körper von Hauke²⁾ und Bromer³⁾ ermittelt, auf welche hier nur hingewiesen werden soll; untereinander zeigen diese Atomrefraktionen sehr beträchtliche Abweichungen (vgl. hierüber Bromer a. a. O.).

Spätere Untersuchungen haben sich sehr in Gegensatz zu Kanonnikoffs Ansichten über das spektrochemische Verhalten von Lösungen gestellt und es gilt heute:

1. Der Refraktionswert ist vielfach sehr abhängig von der Wahl des Lösungsmittels und ebenso von der Konzentration.

Die Abhängigkeit der Molekularrefraktion und auch der Molekulardispersion vom Lösungsmittel wird durch einige Brühlsche Bestimmungen beleuchtet⁴⁾:

¹⁾ Proc. 60, 141 [1896] von Kanonnikoff wiedergegeben a. a. O.

²⁾ Wiener Acad. Ber. 105, 746 [1896].

³⁾ Wiener Acad. Ber. 110, 929 [1901].

⁴⁾ Z. phys. Chem. 21, 393 [1896]; vgl. auch 30, 1 [1899].

	Lösungsmittel	%	M_a	M	$M_\gamma - M_a$
Zimtsäure	Benzylalkohol .	10,52	44,03	44,61	3,85
	Aethylalkohol .	9,96	45,12	45,70	4,08
Cinnamylidenessigsäure	Benzylalkohol .	8,96	58,16	59,52	9,27
	Aceton	8,66	60,42	61,72	9,70
	Methylalkohol .	4,64	61,15	62,95	10,18

ferner durch einige Untersuchungsreihen von Zoppellari¹⁾, welche gleichzeitig den bald stärkeren, bald schwächeren Einfluß der Konzentration ersehen lassen:

Naphtalin gelöst in Benzol			gelöst in Aceton		
Konzentration %	$\frac{n_D - 1}{d} \cdot M$	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$	Konzentration %	$\frac{n_D - 1}{d} \cdot M$	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 1} \cdot \frac{M}{d}$
4,16	79,17	44,69	5,65	77,66	45,28
5,88	79,04	44,63	7,74	77,48	45,80
11,46	78,51	44,68	12,54	77,67	45,82
12,73	78,44	44,27	15,15	77,58	45,11
16,82	77,88	44,17	23,28	77,63	45,04
22,45	77,73	44,04			

2. Der Dissoziationsvorgang einer Lösung zeigt sich durch erhöhte Refraktionsdaten an.

Daß dissoziierten Lösungen erhöhte Refraktionsdaten zukommen, ist in erster Linie von Le Blanc²⁾ und Le Blanc und Rohland³⁾ nachgewiesen worden; demgemäß zeigen die folgenden Reihen ein Ansteigen der Werte mit wachsender Verdünnung:

	%	M_D		%	M_D
Essigsäure . . .	100	21,26	Schwefelsäure . . .	94,1	22,23
	18,3	21,43		4,8	22,82
Salpetersäure . .	69,2	16,64	Essigsäures Natrium	45,9	24,48
	28,1	17,42		21,8	24,53
	14,1	17,55		5,4	24,71

Ausgedehnte Untersuchungen über die Beeinflussung der Refraktionsdaten durch Erscheinungen der Dissoziation wurden auch durch Gladstone⁴⁾ mit dem gleichen Resultate angestellt, dessen Material die folgenden Zahlenreihen entnommen sind:

¹⁾ Gazz. chim. ital. 35, I, 355 [1905].

²⁾ Z. phys. Chem. 4, 553 [1889].

³⁾ Z. phys. Chem. 19, 261 [1896].

⁴⁾ Journ. chem. soc. 69, 589 [1891] und 67, 881 [1895] (Gladstone u. Hibbert).

	%	M _A		%	M _a
Salzsäure	5,13	14,99	Lithiumchlorid . .	6,93	14,99
	11,48	14,47		19,09	14,75
	20,82	14,15		39,52	14,46
	28,73	14,06		48,50	14,23
	36,09	13,92			

Diesen dissoziierten Lösungen werden solche von undissoziierten organischen Körpern gegenübergestellt, wo sich diese Erscheinung (Steigen der Refraktionswerte mit wachsender Verdünnung) nicht in dem Maße verfolgen läßt, z. B.:

	%	M _A
Mannit	12,06	60,26
	13,83	60,46
	15,83	60,38

Daß die optische Äußerung von dissoziierter und undissoziierter Substanz ganz beträchtliche Unterschiede aufweist, geht unter anderem aus den Brühl'schen Atomäquivalenten für Natrium hervor (Landolt-Börnsteins Tabellen, 4. Aufl., S. 1040).

		M _a	M _D	M _D - M _a
Natrium ionisiert ¹⁾	Na ⁺	2,52	2,46	0,19 (ca.)
nicht ionisiert	Na	2,83	2,80	0,17 (ca.)

3. Die Bildung von Hydraten äußert sich in den Refraktionsdaten,

wie die spektrochemischen Untersuchungen von Getman und Wilson²⁾ für gewisse Salze in wäßriger Lösung (z. B. NaJ, 2H₂O; Na₂CO₃, 10H₂O; LiCl, 2H₂O usw.) nachgewiesen haben.

4. Die an festen Körpern ermittelten Refractionen stimmen nicht mit den an Lösungen beobachteten Daten überein.

Auch hierfür enthält die genannte Arbeit von Le Blanc und Rohland ein ausgedehntes Material als Beleg, dem folgende Zusammenstellung entnommen ist³⁾:

¹⁾ Unerklärlicherweise gibt Brühl für das dissoziierte Natrium im Widerspruch zu den obigen Darlegungen den kleineren Refraktionswert an.

²⁾ Amer. chem. Journ. 40, 468 [1908].

³⁾ Da für solche Untersuchungen fast nur anorganische Körper Verwendung fanden, muß hier ausgedehnter auf solche Bezug genommen werden. Ueber einen

	$\frac{n_D - 1}{d} \cdot M$		Diff.	$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$		Diff.
	fest	Lösung		fest	Lösung	
Chlornatrium	14,69	15,88	+ 1,19	8,52	9,23	+ 0,71
Chlorkalium	18,39	19,11	+ 1,72	10,85	11,25	+ 0,40
Bromkalium	24,32	25,11	+ 0,81	14,05	14,70	+ 0,65
Jodkalium	35,80	36,47	+ 0,67	19,98	21,25	+ 1,27
Chlorsaures Natrium . .	21,96	22,20	- 0,53	22,34	23,35	+ 1,01
Salpetersaures Baryum .	22,98	22,27	+ 0,71	15,75	16,35	+ 0,60
Kalialaun	30,80	30,76	- 0,04	18,36	18,35	- 0,01
Rubidiumalaun	33,95	34,28	+ 0,33	20,07	20,43	+ 0,36

Von diesen Erscheinungen beruht die größte Unsicherheit für die Refraktionsbestimmungen gelöster organischer Körper in der an einigen Beispielen gezeigten Abhängigkeit vom Lösungsmittel, ohne daß man bisher für diese Erscheinung eine befriedigende Erklärung hätte geben können. Man ist darauf angewiesen, das geeignetste Lösungsmittel zu wählen, besitzt jedoch für diese Wahl keinen festen Anhalt. Der allgemeinen Ansicht nach empfiehlt es sich, ein Lösungsmittel zu wählen, das in bezug auf Brechungs- und Dispersionsvermögen dem zu lösenden Körper möglichst nahe kommt¹⁾. Als eine Ausnahme gegen diesen Grundsatz führte Brühl die auf S. 194 verzeichneten Daten für die Cinnamylidenessigsäure an, für welchen Körper er den am schwächsten brechenden Methylalkohol für das geeignetste Lösungsmittel hielt²⁾. Eine neuere Untersuchung von Azobenzol in den verschiedensten Lösungsmitteln durch Duval³⁾ zeigt ähnliche große Differenzen zwischen den einzelnen Refraktionsangaben; in diesem Falle gibt eine Untersuchung des Körpers in geschmolzenem Zustand das Mittel an die Hand, diese Bestimmungen in Lösung kritisch zu betrachten⁴⁾.

Azobenzol gelöst in

Lösungsmittel	Azobenzol %	M _D	n_D^{20} d. Lösungsmittels	n_D^{20} der Lösung
Nitrobenzol . .	16,42	63,17	1,5525	1,5734
" . .	16,67	63,43	1,5525	1,5740
Aethylenbromid .	14,81	63,41	1,5389	1,5720
" . .	12,36	63,41	1,5389	1,5668

Versuch, die genannten Abweichungen zu erklären vgl. Brühl, Z. phys. Chem. 21, 393 [1896].

¹⁾ Brühl, Z. phys. Chem. 21, 393 [1896].

²⁾ Ein Vergleich der spezifischen Exaltationen der Cinnamylidenessigsäure mit denen ihres in homogenem Zustand untersuchten Esters spricht in der Tat jedoch eher für die Zuverlässigkeit der in benzylalkoholischer Lösung ermittelten optischen Daten.

³⁾ Bull. soc. chim. (4) 11, 54 [1912].

⁴⁾ Vgl. auch Hantzsch und Meisenburg, Ber. chem. Ges. 43, 101 [1910].

Lösungsmittel	Azobenzol %	M _D	n _D ²⁰ d. Lösungsmittels	n _D ²⁰ der Lösung
Phenol	20,18	63,48	1,5504 ¹⁾	1,5248 ¹⁾
Benzol	16,61	63,88	1,5257	1,5010
Cyclohexan	13,82	64,92	1,4521	1,4270
Eisessig	6,089	65,33	1,8888	1,8721
"	6,001	65,16	1,8887	1,8721

—	Azobenzol %	M _{Li}	n _{Li} ²⁰ d. Lösungsmittels	n _{Li} ²⁰ der Lösung
Aethylenbromid .	100	62,28	—	1,6072 ²⁾
Nitrobenzol . . .	14,81	62,17	1,5372	1,5672
Nitrobenzol . . .	16,42	62,28	1,5478	1,5676
Benzol	16,61	62,88	1,4985	1,5217

Da Duval nur für einen kleinen Teil der Lösungen die Molekularrefraktion bezogen auf den Strahl Li, auf den die Angaben für die homogene Substanz einzig und allein Bezug nimmt, abgelesen hatte, und da infolge der anomalen Dispersion die Daten für die Strahlen D und Li weit auseinandergehen können, mußten die Resultate in obigen zwei Zusammenstellungen reproduziert werden. Aus ihnen geht hervor:

Die Untersuchung in Lösung gibt weitschwankende Refraktionswerte, von denen die Bestimmungen angestellt in Nitrobenzol- und Aethylenbromidlösung sehr gut mit den Grundwerten (homogene Substanz) übereinstimmen, während andere Lösungen, vor allem solche in Eisessig, völlig unzuverlässige Werte liefern.

Der empirische Satz, daß ein Lösungsmittel mit möglichst ähnlichen optischen Eigenschaften wie die zu lösende Substanz die besten Resultate liefert, findet hier keine allgemeine Bestätigung; doch zeigen sich die stärker brechenden Flüssigkeiten Nitrobenzol und Aethylenbromid und Phenol als sehr viel geeignetere Lösungsmittel für das stark brechende Azobenzol als der schwachbrechende Eisessig.

Die Erklärung des merkwürdigen Verhaltens gewisser Lösungen hinsichtlich der Molekularrefraktion, daß in einem Lösungsmittel die gleichen Werte erhalten werden, wie sie die Messung in homogenem Zustand erbringt, daß ein anderes Lösungsmittel zu ganz anderen, irreführenden Daten gelangen läßt, hat möglicherweise seine Aufklärung durch eine neuere Arbeit von A. Schulze³⁾ gefunden. Dolezalek⁴⁾ hatte unter Benützung der für die Dampfdrucke gültigen Mischungs-

¹⁾ Bestimmung bei 50°, umgerechnet auf 20°.

²⁾ Bestimmung bei 72°, umgerechnet auf 20°.

³⁾ Z. f. Elektrochemie 18, 77 [1912].

⁴⁾ Z. phys. Chem. 64, 727 [1908] u. 71, 191 [1910].

regel festgestellt, daß für Gemische gewisser Flüssigkeiten Anomalien auftreten, die sich erklären, wenn man für einen Teil dieser Ausnahmefälle intermolekulare Bindung, für einen anderen Assoziation der Moleküle annimmt. Diese Erscheinungen prüfte nun Schulze auf Grund ihrer optischen Verhältnisse nach, wobei er mit der Dielektrizitätskonstante¹⁾, dem nach der Maxwell'schen Theorie dispersionsfreien Brechungsexponenten unter Benützung des Molenbruchs (Verhältnis der Molekülzahl der einen Gattung Moleküle zur Gesamtzahl der vorhandenen Moleküle) und des analytischen Molenbruchs (Gesamtmenge des einen Stoffes geteilt durch die Gesamtmenge der beiden Stoffe, für beide angegeben in Grammolekülen) arbeitet. Seinen Ausführungen sei folgendes entnommen:

Nach Lorentz¹⁾ besteht für die spezifische Refraktion eines Gemisches (R_g), vorausgesetzt, daß beim Mischen die Moleküle der beiden Flüssigkeiten unverändert bleiben, und die Einzelrefraktionen (R_a und R_b) die Gleichung

$$R_g = R_a p_a + R_b p_b \quad [I],$$

worin p_a und p_b die Massen der Bestandteile in 1 g Mischung bedeuten; ferner werden die analytischen Molenbrüche der beiden Komponenten mit q_a und q_b , die Molekulargewichte mit M_a und M_b bezeichnet, so ergibt sich unter Benützung der Gleichung I für die Molekularrefraktionen:

$$R_g(M_a q_a + M_b q_b) = R_a M_a q_a + R_b M_b q_b \quad [II]$$

und unter Einsetzung des Lorentz-Lorenz'schen Refraktionsausdruckes für die spezifische Refraktion (R), und unter Verwendung der Dielektrizitätskonstanten ($K = n^2$) als Index:

$$\frac{K_g - 1}{K_g + 2} \cdot \frac{M_a q_a + M_b q_b}{d_g} = \frac{K_a - 1}{K_a + 2} \cdot \frac{M_a q_a}{d_a} + \frac{K_b - 1}{K_b + 2} \cdot \frac{M_b q_b}{d_b},$$

wovon sich der linksstehende Teil (g -Daten) auf die ermittelten, der rechtsstehende Teil (a - u. b -Daten) auf die berechneten Werte zu beziehen hat. Der Vergleich dieser Daten wird Aufschluß darüber zu geben haben, ob sich auch mit dieser Methode dieselben Anomalien wie bei Benützung des Dampfdruckes ergeben.

Daß derartige Anomalien bei Versuchen mit der Dielektrizitätskonstante von Flüssigkeitsgemischen vorhanden zu sein scheinen, darauf hatte bereits Philip²⁾ auf Grund von Beobachtungen bei manchen Gemischen, besonders einem solchen von Aethyläther-Chloroform, aufmerksam gemacht und auch schon darauf hingewiesen, daß die Erscheinung in der Annahme intermolekularer Bindungen eine Erklärung finden

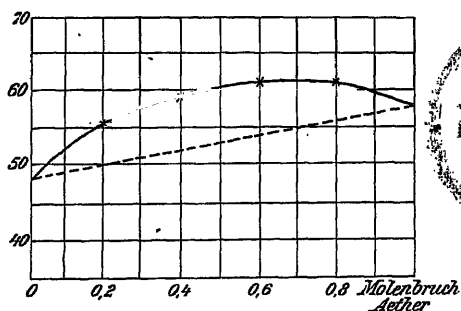
¹⁾ Es muß bei der Besprechung dieser Arbeit dem folgenden Kapitel, das sich mit der elektrischen Molekularrefraktion beschäftigt, etwas vorausgegriffen werden.

²⁾ Wied. Ann. 9, 641 [1880].

könne. Die Schulzesche Arbeit hat dies, wie im Folgenden zu zeigen sein wird, tatsächlich bestätigt und zugleich damit diese Erscheinung in Analogie mit der Dampfdruckarbeit festgelegt.

Für den Fall, daß keinerlei Einwirkung der Moleküle aufeinander stattfindet, muß das Kurvenbild der gefundenen Molekularrefraktionen der Gemische geradlinig verlaufen, wie dies in der gestrichelten Linie angezeigt wird (vgl. Fig. 10); daß eine Uebereinstimmung mit diesen

Fig. 10.



Molekularrefraktion des Gemisches Aethyläther-Chloroform bei 5°.

für ein Gemisch Aethyläther-Chloroform nicht stattfindet, zeigt der Vergleich der gefundenen und berechneten Refraktionswerte in der Zusammenstellung:

Aethyläther-Chloroform bei 5°.

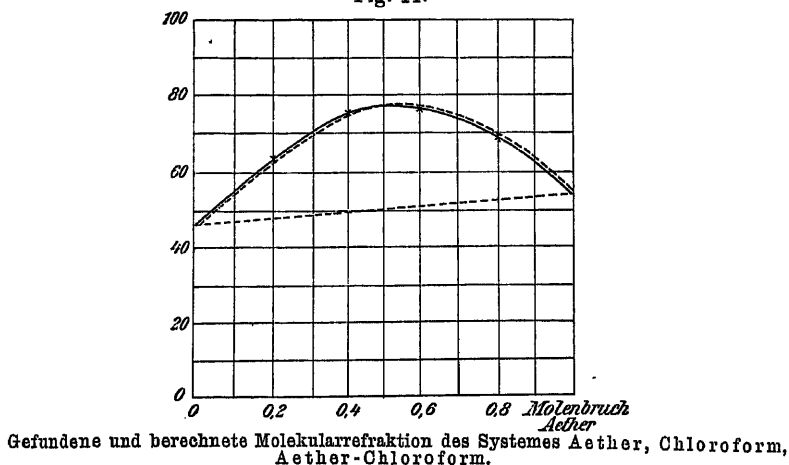
Molenbruch Aether	Dielektrizitäts- konstante des Gemisches	dessen Dichte	Molekularrefraktion		Differenz
			gemessen	berechnet	
0,0	5,646	1,5159	47,9	—	—
0,2	7,100	1,3150	56,2	49,8	6,4
0,4	7,228	1,1647	58,7	51,8	6,9
0,6	6,907	1,0176	60,1	53,7	6,4
0,8	6,061	0,8548	60,8	55,7	5,1
1,0	4,930	0,7290	57,6	—	—

Noch sehr viel anschaulicher als die Tabelle führt das Kurvenbild (Fig. 10) diese Abweichung von den berechneten Werten (gestrichelte Linie) vor. Die weiteren Schulzeschen Kurven für die Molekularrefraktionen bei 20 und 26° ergeben mit steigender Temperatur geringere derartige Abweichungen. Auf Grund der Voraussetzung, daß mit größerem Molekulargewicht die Molekularrefraktion steigt, vor allem auch in Anlehnung an die Ergebnisse von Dolezalek bei Verwendung des Dampfdruckes als Untersuchungsmethode, ist zu schließen, daß ein Teil des Aethers mit einem Teil des Chloroforms eine Verbindung eingegangen ist, so daß

tatsächlich ein Gemisch dreier Komponenten, Aethyläther, Chloroform und Aethyläther-Chloroform, der Untersuchung vorlag.

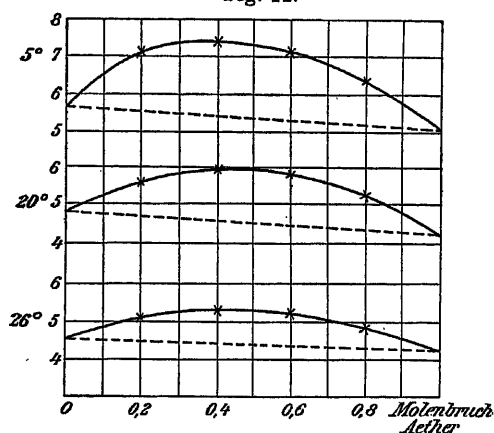
Auch die Bestätigung dieses auf optischem Wege wahrscheinlich gewordenen Falles konnte Schulze erbringen: Unter Verwendung der Verbindungskonstante, die Dolezalek bei den Dampfdruckmessungen für die Temperatur von 19° ermittelt hatte, wurden für das Gemisch der drei Komponenten Aether, Chloroform, Aether-Chloroform die Molekularrefraktionen berechnet, und nun findet in der Tat eine sehr gute Uebereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten statt, wie das folgende Kurvenbild Fig. 11 zeigt.

Fig. 11.



Die nächste Abbildung enthält den Verlauf der Dielektrizitätskonstanten für die Messungen des Aethyläther-Chloroformgemisches bei

Fig. 12.

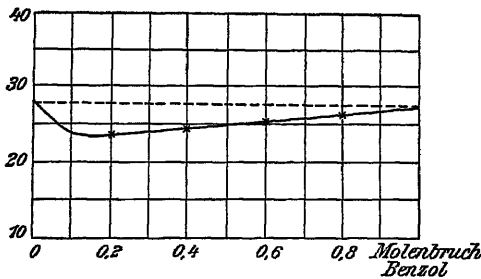


5°, 20° und 26°. Ihr Verlauf ähnelt sehr weitgehend dem Verlauf der Molekularrefraktionskurven, und auch hier werden die Abweichungen von der idealen Geraden mit steigender Temperatur stetig kleiner.

Man besitzt demnach bereits in den Kurven der Dielektrizitätskonstanten eines Gemisches und deren von der Geraden abweichendem Verlauf den Anhalt dafür, daß zwischen den Komponenten eine intermolekulare Verbindung stattgefunden hat.

Auch die Gemische Benzol-Chloroform und Benzol-Aethyläther zeigen derartige Bindungen in ihren Kurven der Molekularrefraktion und Dielektrizitätskonstanten an, wogegen die gegenüber den berechneten Werten zu klein gefundenen Molekularrefractionen für das Gemisch Benzol-Tetrachlorkohlenstoff in Bestätigung der bei Verwendung des Dampfdrucks gefundenen Tatsachen auf Assoziation einer der Komponenten schließen lassen. Auch hier zeigen die Kurven der Molekularrefractionen und der Dielektrizitätskonstanten einen

Fig. 13.



Molekularrefraktion für Benzol-Tetrachlorkohlenstoff bei 18°.

analogen Verlauf, der sich diesmal von der Geraden im entgegengesetzten Sinne wie bei vorhandener Bindung der Moleküle entfernt, wieder bei tiefer Temperatur mehr, bei höherer Temperatur weniger (Fig. 13).

Für den Fall gleichzeitig vorhandener intramolekularer Bindung und Assoziation der Moleküle und betreffs der Wiedergabe dieser Möglichkeit im Kurvenbild sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Diese Tatsachen wären für die Strahlen des sichtbaren Spektrums zu bestätigen; treffen sie für solche Linien mit derselben Schärfe zu, so wäre tatsächlich ein Weg gegeben, um nachzuprüfen, ob eine Lösung frei von störenden Momenten, wie gegenseitige Bindung und Assoziation ist, und damit wären möglicherweise die an Gemischen und Lösungen erzielten Resultate in spektrochemischer Hinsicht den an homogenen Flüssigkeiten erzielten zur Seite zu stellen, soweit für die Ausschaltung von Komplikationen (Dissoziation, Hydratisierung u. s. f.) gesorgt werden kann. Offenbar wird stets eine Anzahl von Lösungsmitteln aus-

zuscheiden sein; denn wenn derart „inaktive“ Körper wie z. B. Aethyläther und Chloroform bereits gegenseitige (lockere) Bindung eingehen, wird ein solcher Vorgang für andere reaktionsfähigere Körper, z. B. solche mit mehrfachen Bindungen, sehr viel wahrscheinlicher gemacht.

Eine zweite Frage ist, ob entsprechend den Ausführungen von Wiener (S. 26) für Lösungen die Anwendbarkeit der Refraktionskonstanten eine so weitgehende Einschränkung erfährt, daß auch bei erreichter Ausschaltung aller ebengenannter Komplikationen keine präzisen Schlüsse aus den optischen Daten möglich sind.

Bei Betrachtung der Tabelle für die Refraktionsdaten des Azobenzols (S. 196) stellen sich für diesen Fall Nitrobenzol und Aethylenbromid als die geeigneten inaktiven Lösungsmittel dar, während wir nach den Schulzeschen Darlegungen für die anderen, besonders aber für den Eisessig, anzunehmen haben, daß zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz zu kleinerem oder größerem Anteil eine gegenseitige Bindung stattgefunden hat.

Molekularrefraktion für unendlich große Wellenlängen auf Grund der Bestimmung der Dielektrizitätskonstante.

An manchen Stellen dieser Besprechung war bereits Bezug auf die Molekularrefraktion des dispersionsfreien Brechungsexponenten zu nehmen: die Lorentz-Lorenzsche Ableitung der n^2 -Formel bezog sich z. B. nur auf diesen Index unendlich großer Wellenlänge und lange Zeit meinte man, nur unter Eliminierung des Dispersionseinflusses und Ermittlung des Brechungsexponenten unendlicher Wellenlänge wirklich brauchbare Refraktionsausdrücke zu erhalten. Wie man mit Hilfe von Interpolationsausdrücken zu dem dispersionsfreien Index zu gelangen suchte, und wie man allmählich, in der Einsicht, doch nur unzureichend genaue Annäherungswerte zu erhalten, von dessen Verwendung wieder Abstand nahm, war ebenfalls darzulegen gewesen. Erwähnt war auch bereits in aller Kürze worden, daß der dispersionsfreie Brechungsexponent in der Ermittlung der Dielektrizitätskonstante experimentell zugänglich ist.

Nach der Maxwell'schen elektromagnetischen Lichttheorie unterscheiden sich Lichtwellen und elektrische Wellen nur durch die Schwingungsdauer; da ferner zwischen dem Index unendlich langer Wellen und der Dielektrizitätskonstante K eines Körpers die Beziehung

$$n^2 = K$$

besteht, so wird der Lorentz-Lorenzsche Ausdruck in der Form $\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{M}{d}$ die auf den dispersionsfreien Brechungsexponenten bezogene elektrische Molekularrefraktion des Körpers liefern.

Diese Dielektrizitätskonstante ist für die verschiedenen Körperklassen sehr verschieden; von deren gegenseitigem Verhältnis gibt folgende kleine Zusammenstellung ein Bild ¹⁾:

	K		K
Gase und Dämpfe	ca. 1,0	Fette Säuren	2,6—7,0
Flüssige Kohlenwasserstoffe .	2,0—2,5	Fettsäureester	5—9
Schwefelkohlenstoff	2,6	Fettalkohole	16—35
Aethyläther	4,5	Wasser	80

¹⁾ Nach Rimbach, a. a. O.

Weniger häufig als in der Gestalt der Dielektrizitätskonstanten wurde die Molekularrefraktion für solche Wellen durch die Bestimmung der elektrischen Brechungsexponenten (Verhältnis der Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer elektrischen Welle in Luft und der zu untersuchenden Flüssigkeit) ermittelt, da dieses Verfahren mit der Benützung Hertzscher Schwingungen von meßbarer Wellenlänge eine komplizierte Apparatur und weitgehende experimentelle Anforderungen an den Beobachter stellt.

Besteht nach Maxwell zwischen der Dielektrizitätskonstante und dem elektrischen Brechungsexponenten die obige Gleichung $K = n^2$, so tritt doch für eine Reihe von Körpern die Erscheinung auf, daß das Quadrat des elektrischen Brechungsexponenten größer als die Konstante K ist, und zwar dann, wenn die betreffenden Körper anomale elektrische Absorption zeigen, d. h. ein Teil der Energie der elektrischen Schwingungen in Wärme umgewandelt wird. Nach Drudes¹⁾ Versuchen vermag das Auftreten der anomalen Absorption²⁾, wie diese Eigenschaft genannt wird, besondere konstitutionelle Aufschlüsse zu geben, indem sie in der Regel durch im Molekül vorhandene Hydroxylgruppen bedingt ist (S. 209).

Ueber die Bestimmungsmethoden der Dielektrizitätskonstante und des elektrischen Brechungsexponenten muß auf andere Stellen verwiesen werden, z. B. Rimbach a. a. O.

Konstanz des Ausdruckes $\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d}$. Nach den Versuchen einer Reihe von Forschern kommt dem Ausdruck für größere Temperaturänderungen, ebenso wie dies übrigens auch für Druckänderungen der Fall ist, nur eine angenäherte Konstanz zu. Das starke Fallen dieser Werte mit steigender Temperatur verdeutlicht die folgende Zusammenstellung nach Ratz³⁾:

Anilin	$\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$
0°	0,6559
15°	0,6507
30°	0,6457
45°	0,6418
60°	0,6374
75°	0,6348

¹⁾ Wied. Ann. 58, 1 [1896]; 59, 17 [1896]; Z. phys. Chem. 23, 298 [1897].

²⁾ Die normale Absorption ist Körpern von allgemein deutlichem Leitfähigkeitsvermögen zu eigen, wogegen die anomale Absorption eine konstitutive Eigenschaft des Körpers ist.

³⁾ Z. phys. Chem. 19, 94 [1896], entnommen Rimbach a. a. O.

Bei Anwendung der Molekularrefraktion zu Konstitutionsbestimmungen wird es sich hiernach empfehlen, die nötigen Vergleiche in möglichst geringen Temperaturintervallen durchzuführen.

Bezieht man den Ausdruck auf Gemische, so treten mitunter Anomalien auf, mit deren Erklärung der Schluß des die Refraktionserscheinungen von Lösungen behandelnden Abschnittes sich schon beschäftigt hat. Solche Ausnahmeerscheinungen wurden vielfach beobachtet, so von Jahn und Möller¹⁾ an Gemischen von aliphatischen Alkoholen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei beträchtlichem Alkoholgehalt und bei einem Amylchlorid-Xylolgemisch, so von Philip²⁾ an Gemischen Aether-Chloroform, Benzol-Aether, Aether-Alkohol usw., und besonders eingehend von Schulze an den Gemischen Aethyläther-Chloroform, Benzol-Tetrachlorkohlenstoff, Benzol-Chloroform, Benzol-Aethyläther untersucht (vgl. S. 197).

Zusammenhang zwischen der elektrischen Molekularrefraktion und der Zusammensetzung der Körper.

Von einer Reihe von Forschern wurde die Frage bearbeitet, ob für die elektrische Molekularrefraktion dieselben Beziehungen hinsichtlich Additivität und konstitutiven Einflüssen gültig seien, wie solche für die optische Molekularrefraktion (sichtbare Strahlen des Spektrums) ermittelt waren. Es war also in erster Linie wieder zu prüfen, ob dieselben Eigenschaften für isomere und homologe Körper zutreffen, um dann den additiven Charakter wenn möglich in der Form von Atomäquivalenten zu betonen.

Bereits die Versuche von Tereschin³⁾ an Alkoholen und Estern ergaben ein starkes Ueberwiegen der strukturellen Eigentümlichkeiten; so berechnen sich nach seinen Angaben für Dichte und Dielektrizitätskonstante für die folgenden metameren Ester die Werte:

$C_5H_{10}O_2$	d	k	$\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{M}{d}$	$C_6H_{12}O_2$	d	k	$\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{M}{d}$
Isobutylformiat	0,885	8,4	84,0	Amylformiat	0,830	7,7	96,6
Propylacetat	0,91	6,3	71,6	Isobutylacetat	0,91	5,8	78,1

Sehr viel systematischer gehen die Arbeiten von Landolt und Jahn⁴⁾ und Jahn und Möller⁵⁾ auf die Fragen nach dem Zusammenhang

¹⁾ Z. phys. Chem. 24, 18 [1894].

²⁾ Z. f. Elektrochem. 18, 77 [1912].

³⁾ Wied. Ann. 36, 792 [1889].

⁴⁾ Z. phys. Chem. 10, 289 [1892].

⁵⁾ Z. phys. Chem. 13, 385 [1894].

zwischen der Molekularrefraktion für den dispersionsfreien Brechungsexponenten und der Zusammensetzung und Konstitution der Körper ein; als Brechungsexponent unendlich großer Wellenlänge verwenden sie neben der Dielektrizitätskonstante den nach Cauchy extrapolierten Index. Von den Ergebnissen der Landolt-Jahnschen Arbeit, angestellt an vier aliphatischen, vier olefinischen und zwölf aromatischen Kohlenwasserstoffen, gibt die folgende Tabelle ein Bild:

	k	\sqrt{k}	A (Cauchy)	$\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{M}{d}$	$\frac{n_a^2-1}{n_a^2+2} \cdot \frac{M}{d}$	Diff. für CH ₂ M \sqrt{k}	Diff. für CH ₂ M _a
Hexan	1,8536	1,3608	1,8688	28,62	29,70	2 × 4,79	2 × 4,62
Octan	1,9382	1,3899	1,8902	38,19	38,95	2 × 4,64	2 × 4,63
Dekan	1,9641	1,4015	1,4001	47,46	48,21		
Amylen	2,2189	1,4836	1,8750	29,30	24,65	2 × 4,66	3 × 4,63
Octylen	2,1913	1,4758	1,4030	43,28	38,55	2 × 4,82	2 × 4,42
Decylen	2,2356	1,4764	1,4246	52,91	47,38		
Benzol	2,2074	1,4816	1,4777	25,16	25,92	8,04	4,86
Toluol	2,3678	1,5410	1,4743	32,20	30,78	5,66	4,55
Aethylbenzol . .	2,4218	1,5543	1,4756	38,86	35,33	4,17	4,68
n-Propylbenzol .	2,3508	1,5338	1,4703	43,03	40,01		
Isopropylbenzol	2,3786	1,5417	1,4718	43,57	40,04	—	—
o-Xylol	2,5972	1,6101	1,4888	41,52	36,05	—	—
m-Xylol	2,3476	1,5322	1,4755	37,82	36,61	—	—
p-Xylol	2,2453	1,4942	1,4744	35,65	35,58	—	—
Mesitylen	2,2958	1,5157	1,4741	41,89	40,30	—	—
Pseudocumol . .	2,417	1,5462	1,4835	43,28	40,18	—	—
Isobutylbenzol .	2,348	1,5309	1,4742	47,55	44,48	—	—
Cymol	2,280	1,4948	1,4712	45,33	44,63	—	—

Die Messungen von Landolt und Jahn bestätigen die an früherer Stelle erwähnte Tatsache, daß für stärker dispergierende Körper die Cauchysche Formel infolge Vernachlässigung der anomalen Dispersion für die Ermittlung des dispersionsfreien Brechungsexponenten völlig versagt. Nur für die gesättigten Verbindungen zeigen die beiden Konstanten \sqrt{k} und M_a einigermaßen Uebereinstimmung, wogegen von einer solchen bei den olefinischen und aromatischen Körpern keine Rede sein kann.

Betrachtet man von dem Standpunkt des additiven Charakters nebeneinander die optische und elektrische Molekularrefraktion, so beobachtet man in den homologen Reihen der Paraffine und Olefine für die Gruppe CH₂ Inkremente, die in diesen beiden Reihen ungefähr einander entsprechen; in der aromatischen Reihe hört dagegen jede Analogie zwischen den beiden Ausdrücken auf, da für die elektrische Molekularrefraktion entschieden konstitutive Einflüsse solche additiven Charakters weit überragen. Noch weitgehender verraten sich solche bei

einem Vergleiche stellungisomerer aromatischer Körper gegenüber einer homologen Verbindung:

		Diff.			Diff.			Diff.
o-Xylol . .	41,52	8,82	m-Xylol . .	37,82	4,62	p-Xylol . .	33,65	2,45
Toluol . .	33,20		Toluol . .	33,20		Toluol . .	33,20	

Zugleich zeigt diese Zusammenstellung die Tatsache, daß der symmetrischen Form weitaus das kleinere Refraktionsvermögen zukommt, was z. B. auch durch die Daten der beiden Verbindungen Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid nachzuweisen ist (vgl. S. 165):

	$M\sqrt{k}$		$M\sqrt{k}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	59,84	$\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	63,00

und ferner bei Betrachtung der isomeren aliphatischen Ester von der Formel $R-\text{CO}.\text{OR}'$ sehr deutlich hervorgeht:

	$\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{M}{d}$	
	L + J ¹⁾	T ²⁾
Aethylformiat . .	58,04	58,50
Methylacetat . .	54,31	54,59
Propylformiat . .	70,38	—
Aethylacetat . .	62,48	—
Isobutylformiat . .	79,13	82,27
Propylacetat . .	73,57	73,11
Amylformiat . .	91,70	—
Isobutylacetat . .	81,59	—

Atomäquivalente. Unter Benutzung des Mittelwertes für die Gruppen CH_2 (4,72), beobachtet an der elektrischen Molekularrefraktion der Paraffine und unter Benützung des für Hexan ermittelten Wertes (28,62) (vgl. die Tabelle auf S. 206), erhielten Landolt und Jahn für den Kohlenstoff (α) und den Wasserstoff (β) aus den Gleichungen

$$\begin{aligned}\alpha + 2\beta &= 4,72 \\ 6\alpha + 14\beta &= 28,62 \\ \alpha &= 4,42; \beta = 0,15\end{aligned}$$

¹⁾ Landolt u. Jahn, a. a. O.

²⁾ Tereschin l. c.

die Aequivalente

$$C = 4,42; H = 0,15,$$

durch deren Verwendung als elektrische Atomrefraktionen für Kohlenstoff und Wasserstoff man aber nur mit überaus großen Abweichungen an die ermittelten elektrischen Molekularrefraktionen herankommt.

Daß der nach Cauchy ermittelte dispersionsfreie Brechungsexponent unter Umständen mit dem Ausdruck \sqrt{k} nicht die mindeste Aehnlichkeit zeigt, und ferner die Inkonstanz der homologen Reihen für die elektrische Molekularrefraktion, läßt sich auch durch die Daten der aliphatischen Alkohole sehr gut vor Augen führen:

	\sqrt{k}	A	$\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{M}{d}$	Differenz für CH ₂
				für \sqrt{k}
Methylalkohol . . .	5,496	1,3216	36,53	
Aethylalkohol . . .	5,248	1,3527	51,53	3 × 500
Propylalkohol . . .	4,629	1,3762	64,79	3 × 4,42
Isobutylalkohol . . .	4,287	1,3865	75,43	3 × 455
Isoamylalkohol . . .	4,041	1,3978	90,43	3 × 4,02

Diese Beobachtungen fanden ihre Erweiterung und gleichzeitige Bestätigung durch die Arbeit von Jahn und Möller¹⁾, welche diese Untersuchungen auf aliphatische und aromatische Halogenverbindungen, aromatische Amine und aliphatische Säuren ausdehnten; ein Beispiel von deren analogem Verhalten gibt die folgende Zusammenstellung:

	\sqrt{k}	A	$\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{M}{d}$
Amylchlorid	2,5284	1,3987	90,11
Amylchlorid (tertiär)	3,0737	1,3956	78,05
Aethylenchlorid . .	3,259	1,4342	60,29
Aethylenbromid . .	2,1940	1,4207	47,87
Brombenzol	2,3274	1,5339	61,82
Chlorbenzol	2,3504	1,5003	61,22
Benzylchlorid . . .	2,6291	1,5146	75,14
Chlortoluol	2,3064	1,5003	68,58

Nach diesen Ergebnissen unterscheidet sich die elektrische Molekularrefraktion von der optischen weitgehend dadurch, daß bei der ersteren der konstitutive Charakter sehr viel mehr betont ist, und der additive Charakter weitgehend und jedenfalls so stark zurücktritt, daß von der Aufstellung von Atomäquivalenten als unzweckmäßig abgesehen ist.

¹⁾ a. a. O.

In naher Beziehung zu der elektrischen Molekularrefraktion muß die von Drude entdeckte und bereits erwähnte anomale elektrische Absorption stehen. Nach Drudes Untersuchungen an einem Material von ungefähr 150 Verbindungen kommt sie den hydroxylhaltigen Körpern (mit Ausnahme von Wasser) als Eigenschaft im Gegensatz zu den hydroxylfreien zu; einige wenige Ausnahmen wie z. B. Aconit-säureester, Benzalmalonester usw. sind noch aufzuklären. In dem Studium der anomalen elektrischen Absorption hat man nach Drude ein sicheres Hilfsmittel, den Zustand der desmotropen Formen zu unterscheiden; so schreibt Drude nach seinen Beobachtungen dem homogenen Acetessigester die Ketoform zu, hält jedoch eine kleine Beimischung von Enol nicht für ausgeschlossen. Dieses Ergebnis ist mit der heutigen Ansicht über den Zustand des frischen homogenen Acet-essigesters (7—8 % Enolgehalt) wohl vereinbar.

Die Stellung der Molekularrefraktion und -dispersion zu den Ergebnissen anderer physikalischer Hilfsmethoden.

Nachdem diese Besprechung die Gesetzmäßigkeiten der Molekularrefraktion und -dispersion im Zusammenhang mit der Konstitution der Körper dargelegt und auf die Leistungsfähigkeit wie die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Hilfsmethode des Chemikers hingewiesen hat, erhebt sich von selbst die Frage: Wie stellen sich die Ergebnisse der anderen physikalischen Hilfsmethoden, von denen Polarisation, magnetische Rotation, Diamagnetismus, Absorption, Fluoreszenz, Dielektrizitätskonstante, anomale Absorption, Verbrennungswärmen und Dampfdruckmessungen genannt sein sollen, zu den geschilderten Gesetzmäßigkeiten?

Nicht überall ergibt sich ein sichtbarer Zusammenhang oder gar der direkte Parallelismus, dessen Ausbleiben wir jedoch sicherlich in den meisten Fällen darin zu suchen haben, daß zu solchen Vergleichen uns nicht das nötige umfangreiche und ausgebaute Material zur Verfügung steht. Ein kurzer Blick auf einige wenige Fälle soll aber doch zeigen, daß in Einzelercheinungen ein solcher Zusammenhang sich heute schon konstatieren läßt.

Was zuerst die Polarisation anbelangt, so ist aus den Arbeiten von Haller, Hilditch, Klages, Rupe, Walden u. a. bekannt, daß bei optisch aktiven Substanzen stets der Körper mit dem konjugierten System von Doppelbindungen gegenüber dem unkonjugierten den größeren Drehungswinkel ergibt. Und daß auch hier dieselben Gesetzmäßigkeiten über die Störung solcher konjugierter Systeme durch eintretende Seitenketten gelten, wie solche die neuere Spektrochemie zahlenmäßig ausgearbeitet hat, läßt eine neuere Arbeit von Rupe¹⁾ an den Daten für Zimtsäureäthylester einerseits, für α - und β -Methylzimtsäureester anderseits erkennen.

Einen in derselben Richtung gehenden Unterschied des konjugierten und unkonjugierten Systems zeigt auch die magnetische Rotation,

¹⁾ Ann. 369, 311 [1909].

wie schon Perkin in einer zusammenfassenden Arbeit über die Resultate dieser Methode an der Hand der Daten für die Allyl- und Propenylkörper, Eugenol und Isoeugenol in der Differenz von ca. 15% für die molekularen Drehungswinkel betonte¹⁾. Auch die Daten für das unkonjugierte Limonen gegenüber dem konjugierten $\Delta^{3,8(9)}$ p-Menthadien ergeben eine ähnliche beträchtliche Differenz²⁾.

Im Gegensatz hierzu betonen die Pascalschen Arbeiten über den Diamagnetismus keine derartigen Strukturäußerungen³⁾. Es läßt sich jedoch ziemlich sicher voraussagen, daß beim Ausbau dieser besonders infolge der differenzierten magnetischen Eigenschaften des Sauerstoffs eigenartig verwickelten Methode sich allmählich konstitutive Eigenschaften, wie solche der gegenseitigen Lage von Doppelbindungen, deutlich hervorheben werden.

Ueber die Ergebnisse und die Leistungsfähigkeit als Hilfsmethode der Molekularrefraktion und -dispersion einerseits, der Absorptionsspektren andererseits ist in letzter Zeit viel geschrieben worden, wobei es sich speziell um die Konstitution des Acetessigesters, seiner alkylierten Derivate und um die desmotropen Formen dieser Körper handelte⁴⁾. So viel steht fest, daß weitgehende Analogien zwischen den Resultaten der beiden Methoden vorhanden sind: es sei nur an die charakteristischen Absorptionskurven des Dimethylacetessigsäuremethylesters und des Diäthylacetessigsäureäthylesters erinnert, deren Kurvenbilder deutlich strukturelle Verschiedenheiten offenbaren⁵⁾, ganz in Uebereinstimmung mit dem S. 171 geschilderten refraktometrischen Verhalten. Auch hier ist vorauszusagen, daß je größer das Material, auch desto mehr solche Analogieerscheinungen auf dem Gebiet der beiden Methoden sich bekannt geben werden, da sie beide in letzter Linie die den Körpern eigentümliche Bandenspektren in Beziehung zur Konstitution setzen.

Dasselbe tut eine weitere physikalische Methode, die Fluoreszenz, für die damit schon der Berührungspunkt betont ist. Wenn deren Anwendung zur Konstitutionsforschung vorderhand auch eine nur sehr beschränkte ist, so läßt sich doch schon, wie Kauffmann zeigte, für einzelne Gruppen Parallelismus nachweisen, wie z. B. in der Steigerung des Fluoreszenzvermögens der alkylierten Aniline gegenüber dem Anilin, welchem erhöhte Refraktions- und besonders erhöhte Dis-

¹⁾ Z. phys. Chem. 21, 644 [1896].

²⁾ Journ. chem. Soc. 89, 889 [1906].

³⁾ Vgl. z. B. Bull. soc. chim. (4) 5, 1065 und 1110 [1909].

⁴⁾ Hantzsch, Ber. 43, 3049 [1910]; 45, 559 und 1742 [1912]; Auwers, Ber. 44, 3525 [1911]; 45, 068 [1912].

⁵⁾ Ber. 45, 567 [1912].

pensionsdaten (sekundärer Aminstickstoff gegenüber primärem) entsprechen.

Die Verwendung der Dielektrizitätskonstante im Ausdrucke der elektrischen Molekularrefraktion wurde in dieser Abhandlung in einem speziellen Abschnitt besprochen, wobei zu betonen war, daß die elektrische Molekularrefraktion sich prinzipiell von der optischen nur dadurch unterscheidet, daß sie konstitutive Einflüsse überaus stärker hervortreten läßt. Auf einen direkten Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante und der Refraktion war bei der Besprechung der Gemische und Lösungen hinzuweisen (S. 200).

Daß die Verwendung der anomalen Absorption zur Erforschung des Tautomerieproblems dem refraktometrischen Ergebnis entspricht, wurde bereits an anderer Stelle erwähnt. Wahrscheinlich liegt auch in den von Drude¹⁾ hervorgehobenen Fällen, welche die Erscheinung der anomalen Absorption zeigen, ohne daß eine Hydroxylgruppe im Molekül vorhanden ist oder durch Enolisierung gebildet werden kann, wie z. B. in den Körpern Carvenon, Diphenylacetaldehyd, Zimtsäureäthylester, Benzalmalonester, Akonitsäuretriäthylester usw. eine spezielle konstitutive Wirkung von konjugierten Doppelbindungen vor.

Als letzte dieser Methoden sei die Kalorimetrie genannt. An der Hand der Stohmannschen Daten der Verbrennungswärmen stellte Brühl²⁾ fest, daß die auf Grund beider Methoden erhaltenen Werte weitgehende Analogien aufweisen: z. B. erhöhen Doppelbindungen, und besonders die Äthylenbindung beide Konstanten usw., nur sollen sich nach Brühl in den refraktometrischen Daten mehr die „statischen“ Zustände, in den kalorimetrischen mehr die der „Spannung“ ausdrücken, worauf z. B. das Auseinandergehen der beiderseitigen Konstanten in den Hydrierungsstufen des Benzols hinweist³⁾.

Daß sich in den Verbrennungswärmen sehr weitgehende konstitutive Einflüsse, und zwar solche als Parallelerscheinungen zu den refraktometrisch beobachteten verfolgen lassen, zeigten die Arbeiten von Auwers, Roth und Eisenlohr⁴⁾. An Styrolen und Terpenen ergab sich einmal der Einfluß der konjugierten Stellung und weiter der der Störung dieser Konfiguration, nur daß hier dem unkonjugierten System als dem energiereichsten die höchsten, dem konjugierten die kleinsten Konstanten zukommen, während die Störung des

¹⁾ Ber. 30, 940 [1887]; Z. phys. Chem. 23, 308 [1897].

²⁾ Ann. 211, 121 [1892].

³⁾ Journ. pr. Chem. (2) 49, 201 [1894].

⁴⁾ Ann. 373, 267 [1910]; 385, 102 [1910].

Systemes auf einen dazwischenliegenden Wert hinzielt, wie z. B. die isomeren Körper $C_{10}H_{18}$:

Phenylbuten (isoliert)	α - β -Dimethylstyrol (gestört konjugiert)	β -Aethylstyrol (ungestört konjugiert)
1354	1348	1346 kg-Kal. pro Mol.

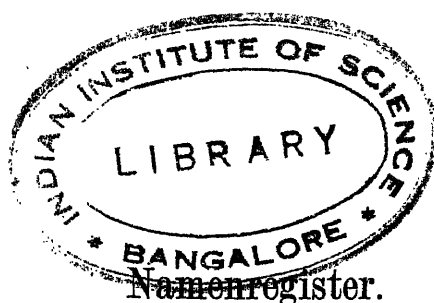
Auch für Körper mit einem konjugierten System aus einer Doppelbindung und den Nebenvalezen eines ungesättigten Elementes läßt sich ein solcher zahlenmäßiger Einfluß einer Störung wieder ganz analog der refraktometrischen Erscheinung verfolgen.

Daß bei Gemischen zweier Flüssigkeiten weitgehende Analogien zwischen den Resultaten der Dampfdruckmessungen und den gefundenen Molekularrefraktionen beobachtet werden, war an einer früheren Stelle hervorzuheben (S. 197).

Wenn die Berührungspunkte zwischen den Resultaten der konstitutiven Forschung auf Grund refraktometrischer Daten und derjenigen anderer hier erwähnten physikalischen Hilfsmethoden verhältnismäßig wenige sind, so wird sich das sicher ändern, sobald man einmal mehr dazu übergegangen ist, der chemischen Konstitutionsforschung nicht nur je eine, sondern gleichzeitig mehrere derartige Hilfsmethoden zur Seite zu stellen, um neben deren parallellaufenden Ergebnissen auch ihre speziellen Einzelercheinungen zu verwerten.

516





Namenregister.

A.

Abati 71.
Abbe 4.
Arago 16, 30, 182, 188.
Auwers 91, 115, 116, 118, 121, 125, 128,
130, 134, 135, 140, 141, 145, 148, 153
bis 156, 159, 160, 161, 169, 171, 175,
177—181.

B.

v. Baeyer 107, 108.
Barvés 187.
Becquerel 16, 32.
Beer 17.
Bernheimer 97.
Berthelot 23, 32—34.
Beythien 38.
Biot 16, 30, 182, 188.
Börnstein 4, 62, 195.
Bromer 191, 193.
Bruce 86, 87.
Brühl 1, 8, 14, 25, 28—30, 40—49, 53,
56—58, 60—62, 75, 81, 82, 84, 85, 89,
91, 96—105, 107, 108, 110—119, 128,
129, 134, 148—150, 153, 158, 161—163,
165—167, 171, 174—176, 180—188, 195,
196, 212.

C.

Cahours 16, 32.
Carrara 94, 153.
Cauchy 26—29, 33, 34, 42—44, 74, 206,
208.
Chappuis 182.
Chilesotti 104.
Christiansen 28, 185.
Claus 107.
Conrady 44—47, 57, 105, 128.
Costa 65—67, 151, 161.

D.

Dale 17, 19, 21, 23—25, 33, 34, 40, 43,
47, 51, 87, 91, 185, 189, 191.
Damien 20.
Deville 17, 32.
Dewar 105.
Dolezalek 197, 198, 213.
van Dorssen 114.

Drude 204, 209.
Dufet 185.
Dulong 16, 32, 182.
Duval 61, 196, 197.

E.

Edwards 21.
Eisenlohr 5, 13, 14, 47, 48, 50, 57, 63,
101, 105, 116, 118, 119, 121, 125, 128,
130, 134, 135, 140, 148, 150, 151, 153,
154, 156, 158, 161, 163, 169, 177, 180,
181, 188.
Ellinger 91, 141, 144, 145, 180.
Emmerich 176, 177, 179, 181.
Enklaar 180, 131.
Exner 19.
Eyer 180.
Eykman 4, 6, 7, 20, 24, 29, 52, 73—75,
84, 87, 88, 93, 98, 99, 107, 167, 181.

F.

Féry 5.
Flawitzky 91.
Frauenhofer 12, 29, 45, 193.
Fricke 11.

G.

Getman 195.
Ghira 72.
Gladstone, S. H. 7, 19, 21, 23—25, 29, 30,
33, 34, 40, 41, 43, 45, 47, 50, 51, 67,
68, 72, 78, 87, 91, 96—98, 102, 103, 166,
185, 189, 191, 193, 194.
Gladstone, G. 70.
Grignard 177, 178.
Gustavson 89.

H.

Haagen 36, 42, 65, 68, 71, 72.
Haller 210.
Hallwachs 5.
Hauke 193.
Hantzsch 61, 180, 181, 196.
Harries 114, 129, 172, 181.
Heele 5.
Helmholtz 27.
Hennicke 38.
Hessenland 115.

Heydrick 187.
Hibbert 22, 185, 191.
Hilditch 210.
Hilger 5.

J.

Jahn 165, 205—208.
Jamin 20, 208.
Janowski 75.
Johst 21, 191.

K.

Kametka 86.
Kanonnikoff 73, 91, 191, 192.
Kauffmann 109.
Kayser 11.
Kekulé 102—105, 107.
Ketteler 21, 22, 27, 28, 182, 191.
Klages 114, 143, 178, 210.
Knops 65, 166.
Knorr 180.
Konowalow 52.

L.

Landolt 8, 18, 23—25, 30, 33, 34, 36, 38,
39, 41—44, 62, 73, 75, 83, 116, 165, 187,
189, 190, 195, 205—207.
Laplace 15.
Lavoisier 15.
Le Blanc 18, 49, 50, 184, 185, 191, 194,
195.
Leiß 7.
Le Roux 65.
Lichtenhan 181.
Loewe 5.
Loewenherz 51.
Lorentz 18, 20, 22, 24, 25, 29, 44, 73, 80,
87, 189, 198, 208.
Lorenz 18, 19, 20, 22, 24, 25, 29, 44, 73,
80, 87, 182, 189, 198, 208.

M.

Mallard 187.
Mascart 20, 182.
Maxwell 18, 203, 204.
Meisenburg 61, 181, 196.
Menin 71.
Meyer, K. H. 180.
Meyerstein 4, 5.
Möller 205, 208.
Mond 72.
Moureu 46.
Murawki 125, 170.

N.

Nasini 1, 28, 30, 65—67, 72, 93, 94, 97
bis 99, 107, 129, 151.
Newton 15.

O.

Oestling 135—137, 139, 141, 143.
Ostromisslensky 108.
Ostwald 1, 5, 16, 190.

P.

Pascal 211.
Pellin 5.
Pellini 71.
Perkin sr. 73, 114, 165.
— jr. 114.
Peters 178, 180.
Petit 16.
Philip 205.
Plotnikow 3.
Pope 185, 186.
Popper 89.
Pulfrich 5, 6, 43, 191.

Q.

Quincke 20.

R.

Ratz 204.
Reif 114.
Riban 91.
Rimbach 1, 20, 182, 185, 203, 204.
Rivière 182.
Rohland 18, 185, 191, 193, 195.
v. Romburgh 114.
Roth 5, 135, 140, 212.
Rubens 28.
Rupe 176—179, 181.

S.

Sachse 104.
Scala 65—67, 93.
Schmidt, O. 60, 180, 181.
Schrauf 13, 24, 29, 30, 33, 34, 65, 68.
Schröder 75.
Schulze, A. 197, 205.
Schütt 191.
Semmler 90, 114, 135, 181.
Smedley 128.
Soret 185.
Stohmann 212.
Sundwick 38.

T.

Taubert 187.
Temme 129.
Tereschin 205, 207.
Thiele 106.
Thomsen 104.
Topsoë 185.
Trapezonzjanz 52, 53.
Traube, J. 63, 78—82.
Tschugajeff 89, 90, 135.
Tutton 185.

W.

Walden 167.
Wallach 44, 90—92, 135, 140, 144, 174,
181.
Waser 86, 108.
Weegmann 28, 165.
Werner 108.
Wiedemann 65.
Wiener 22, 202.
Willstätter 86, 87, 108, 143, 172.
Wilson 195.
Wislicenus 84.

Wollaston 4.

Wolz 6.

Wüllner 27, 190.

Z.

Zecchini 21, 47, 68, 152, 191.

Zehnder 20.

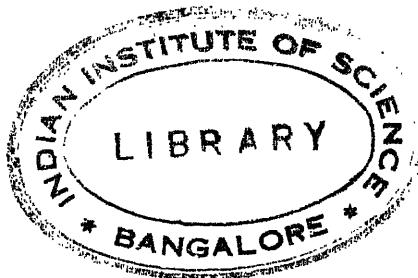
Zeiß 5, 6.

Zelikow 90.

Zelinsky 87, 90, 114.

Zoppellari 71, 191, 194.





Sachregister.

A.

Absorption, anomale 204, 209, 212.
— einer Fuchsinlösung 11.
— im sichtbaren Teile des Spektrums 11.
— des Schwefelkohlenstoffs 11.
— im Ultraviolett und Ultrarot 11.
Acetamid 159.
Acetessigester 180.
Acetimidoäthyläther 160.
Acetophenon 122, 125.
Acetylpropionyl 111.
Acetylenbindung 48, 46, 48, 102.
Acetylentetrabromid 165.
Acetylidentetrabromid 165.
Achtring 86, 108.
Aconitsäureester 209, 212.
Acrolein 100.
Aenderung des Brechungsexponenten mit der Temperatur 8.
Aequivalente der elektrischen Molekularrefraktion 207.
Aequivalente — siehe unter Atomäquivalente.
— der festen Körper 186, 195 ff.
— — Lösungen 192, 193 ff.
Aethencyclohexane 144 ff.
Aethersauerstoff 44, 48, 151, 154.
Aethoxyacrylsäureäthylester 155.
Aethoxystyrol 155.
 α -Aethyl- β -aminocrotonsäureester 157.
Aethylcyclohexen 92, 146.
Aethylen 85.
Aethylenbromid 165.
Aethylenchlorid 165, 207.
Aethylidenacetessigester 128, 133.
Aethylidenacetone 122, 123.
Aethylidenbromid 165.
Aethylidenchlorid 165, 207.
Aethylidenmalonsäureäthylester 133.
Aethylloxalat 111, 129.
Aethyl-oxy-carbäthoxyl-crotonsäureester 120.
Aethylsulfo-säureäthylester 67.
Aktuelle Konjugation 106, 113.
Alaune 185.
Aldehyde, Normalwerte für 126, 134.
Aldoxime 52, 53, 62, 160.
Alicyclische Körper 88, 91.

Alkoxy, Wirkung des als störender Substituent 122, 153, 166.
Alkyl, Wirkung des als störender Substituent 122, 155, 156.
Alkylcarbaminsäureester 158.
Alkylcyclohexane 91.
Alkylnitrosourthane 181.
Alkylphenylketone 124.
Alkylurethane 60, 158, 181.
Alloocimen 180.
Allozimtsäurereihe 168.
Allozinnamylidenessigsäure 168.
Allylbenzole 99, 107.
Amide 50, 62.
Amidogruppen, Konjugation von 111.
Amine 50, 52, 54 ff., 62, 64, 77.
Aminostickstoff 50 ff., 82, 111, 150 ff., 161 ff.
Aminocrotonsäureester 111, 153, 157.
Ammoniak 55, 62, 162, 182, 183.
Amorphe Körper 184.
Anatas 187.
Anethol 97 ff.
Angabe der Dichte 117.
Angelicasäure 167.
Anilin 152, 212.
Anisol 157.
Anisotrope Körper 185.
Anomale Absorption 204, 209, 212.
Anomalität, optische 100.
Antimon, Atomäquivalent des 70.
Anthranil 180.
Apiol 99.
Aragonit 187.
Arsen, Atomäquivalent des 70.
Arylamine 62.
Association 73, 81, 198, 201.
Atomäquivalente nach Brühl 43, 46, 62, 63.
— — Conrady 44, 46.
— — Eisenlohr 48, 64.
— — Eykman 74, 75.
— — Gladstone 45.
— — Haagen 42.
— — Landolt 37, 43.
— — Nasini 51.
— — Traube 81.
— — Zecchini 47.
Azobenzol 196, 202.
Azoxybenzol 180.

B.

Benzaldehyd 110, 122, 130, 132.
 Benzaldoxime 110.
 Benzalmalonester 209, 212.
 Benzilmonoxim 168.
 Benzoessäureester 122, 130.
 Benzol 96, 102, 109, 180.
 Benzolderivate 108, 109.
 Benzolformel nach Dewar 105.
 — diagonale 103, 104.
 — nach Kekulé 102 ff., 108.
 — — Kern 96, 102, 109.
 — — Sachse 104.
 — — Thiele 106.
 — zentrische 103, 104, 107.
 Benzolkern 96, 102, 109.
 Benzophenon 132.
 Blei, Äquivalent des 72.
 Bor, Äquivalent des 72.
 Brassidinsäure 167.
 Brechungsexponent 2, 8.
 — elektrischer 204.
 — unendlicher Wellenlänge 25, 198, 203, 206, 208.
 — Aenderung mit der Temp. des 8.
 Brenzkatechin 187.
 Brenztraubenaldehyd 129.
 Brom, Äquivalent des 42 ff., 74, 81, 183.
 Brombenzol 152.
 Bromnaphthalin 97.
 Bromwasserstoff 182.
 Bromwasserstoffdimethylacetylen 153, 168.
 Brookit 183.
 Butenylphenylacetylen 110.

C.

Camphen 145, 174.
 Camphocarbonsäure 180.
 Carbaminsäureester 158.
 Carbonylbindung, semicyclische 147.
 Carbonylgruppen, konjugierte 113, 128.
 Carbonylsauerstoff, Äquivalent des 41 ff.
 Caron 89, 138.
 Carvenen 176.
 Carvenon 177.
 Carvon 120, 178.
 Cetylbenzol 109.
 Chinolinkörper 94.
 Chlor, Äquivalente des 42 ff., 49, 74, 81, 183.
 Chloräthyl 183.
 Chlorbenzol 152.
 Chlorcrotonsäureester 154, 155.
 Chlorkohlenoxyd 183.
 Chlorstyrol 155 ff.
 Chlorwasserstoff 182, 183.
 Cinnamylidenessigsäure 168, 194.
 Citrakonsäuremethylester 166.
 Citren 174.
 γ -Conicein 114, 159.
 Crotonaldehyd 122.
 Crotonsäure 122.
 Crotonsäureester 122.
 Cyan 58, 183.

Cyanamide 58, 112, 158, 162.
 Cyclobutan 85.
 Cyclocarbonsäureester 138 ff.
 Cyclocitral 170.
 Cyclodicarbonsäureester 139.
 Cycloheptan 85, 86.
 Cyclohexan 85, 86.
 Cyclononan 85.
 Cyclooctan 85, 86.
 Cyclooctatetraen 108.
 Cyclopentadien 128, 172.
 Cyclopentan 84 ff.
 Cyclopropan 85 ff.
 Cyclopropancarbonsäure 138, 140.
 Cyclopropylaldehyd 137.
 Cyclopropylalkohol 136.

D.

Dampfdruckmessungen 197, 213.
 Depression, optische 93, 94, 112, 158.
 Desmotropie 175, 179.
 Diacetyl 111, 129.
 Diarylamine 62.
 Diäthylacetessigester 160, 171.
 Diäthylanilin 53.
 Dialkylacetessigester 160, 171.
 Dialkylcarbaminsäureester 158.
 Dialkylcyanamide 60, 162.
 Diallyl 101.
 Diazobindung 63.
 Diazogruppe 64.
 Diazoverbindungen 180.
 1-2-Dicarbonylverbindungen 113.
 Dichloramine 52, 56, 161.
 Dichlorcyclopropan 136.
 Dichlortrimethylen 89.
 Dichte, Angabe der 117.
 Dielektrizitätskonstante 198, 203 ff., 212.
 Differenzrefraktometer 5.
 Dihydroxylol 178, 180.
 Dimethylacetamid 159.
 Dimethylacetessigester 160, 171.
 Dimethylcyclohexan 88.
 Dimethylcyclopropan 136.
 Dimethylformamid 159.
 Dimethylfuran 94.
 Dimethylhexadien 115, 124.
 Dimethylhexadiencarbonsäureester 115, 124, 133.
 Dimethylnaphthalin 97.
 Dimethylpyrrol 94.
 Dimethylsemibenzol (1,4-) 132.
 Dimethylsorbinsäureester 131.
 Dimethylthiophen 94.
 Dimethyltrimethylen 89.
 Dinitrotoluole 187.
 Diphenyläthylbutan 117, 119, 124.
 Diphenyldiacetylen 110.
 Dissoziation, opt. Einfluß der 194, 195.
 Dispersion 9.
 Dispersionsformeln 26.
 Dispersionsfreier Index 26 ff., 198, 203, 206, 208.

Dispersionsgrenze 98.
 Dispersionskurven 9.
 Dispersionsmaß 119.
 Doppelbindungen, isolierte 148, 149.
 — konjugierte 99, 100 ff.
 — kumulierte 101.
 — semicyclische 184, 144, 146.

E.

Eisencarbonyl 72.
 Elaidinsäure 167.
 Elektrischer Brechungsexponent 204.
 Elektrische Molekularrefraktion 198, 204 ff., 212.
 Elemente, ungesättigte 110, 150 ff., 161.
 Endocyclische Konjugation 171, 172.
 Enole 175, 179.
 Epichlorhydrin 84, 180.
 Erucasäure 167.
 Ester, Normalwerte der 126, 134.
 Eucarvon 170.
 Eugenol 99.
 Exaltation 101, 106, 110, 113, 116 ff., 120, 125, 127.
 — molekulare 118, 187.
 — spezifische 118, 124, 126, 187, 169.
 — Verschwinden der 120, 128.
 Exocyclische Konjugation 112, 114, 115.
 Extraordinärer Strahl 185.

F.

Fehlergrenze für Molekularrefraktion und Molekulardispersion 25, 116, 117, 119.
 Fernwirkung von Seitenketten 164.
 Feste Körper 184 ff.
 Fluor, Äquivalente des 70.
 Fluoreszenz 211.
 Formamid 159.
 Frauenhofersche Linien 2.
 Fünfring 86.
 Fumarreihe 166, 167, 169.
 Fumarsäureester 181, 182.
 Furan 94, 95, 114.

G.

Gase, opt. Verhalten der 182 ff.
 Gehäufte Konjugation 128, 180, 181, 154 ff., 158.
 Gekreuzte Konjugation 128, 180, 182, 183, 154 ff., 160, 162.
 Gem. Dialkylgruppe 164, 170.
 Gemische, opt. Verhalten von 188.
 Genauigkeit der ermittelten Indices 25.
 — — Molekularrefraktion und Molekulardispersion 25.
 Glyoxal 111, 129.
 Gruppen, ungesättigte 118.
 Gruppenäquivalente 73, 74.
 Gruppenwirkungen, spektrochemische 96.

H.

Halogene 151, 153.
 Hauptbrechungsindices 185.

Heliumlinien 3.
 Heterocyclische Systeme 93 ff., 112, 114, 162, 167, 169.
 Heterospektisch 58 ff., 167, 169.
 Hexadien-2,4 132.
 Hexamethylbenzol 109.
 Hexatrien-1-3-5 114.
 Hydratbildung, opt. Einfluß der 61, 62.
 Hydrazine 111, 113, 161.
 — aromatische 58.
 Hydroaromatische Säuren und Ester 180.
 Hydrobenzole 176.
 Hydrocampholen 88.
 Hydrochinon 187.
 Hydroxylaurolen 88.
 Hydroxyl, Wirkung des als störender Substituent 122, 155, 156.
 Hydroxylamine 61, 62, 111, 113, 161, 180.
 Hydroxylsauerstoff 41, 44, 111, 161.

I.

Imide 58, 59, 64.
 Imidoäther 64.
 Imidokohlensäureäther 160.
 Inkremente 40, 90, 91, 108, 118, 135, 137, 140 ff., 146, 163.
 Interpolation, graphische 9.
 Interpolationsformeln 26 ff.
 Intramolekulare Bindung 198 ff.
 Ionen 180.
 Ionon 180.
 Isoamylchloramin 160.
 Isoapiol 99.
 Isobutylchloramin 160.
 Isobutylformamid 160.
 Isobutyrophenon 125.
 Isocarvestren 176.
 Isodiallyl 101.
 Isoeugenol 99.
 Isolierte Systeme 101, 113, 148, 149.
 Isonitrile 168, 180.
 Isopropencyclohexan 145, 146.
 Isopropencyclopentan 144.
 Isopropylcyclohexane 92.
 Isopropylcyclohexen 146.
 Isopropylchloramin 160.
 Isopropylgruppe als Ringsubstituent 88.
 Isosafrol 99.
 Isospektisch 58 ff., 167, 169.
 Isotrope Körper 184.
 Itaconsäurediamylester 120.

J.

Jod, Äquivalente 42 ff., 49, 74, 81.
 Jodbenzol 152.

K.

Kalkspat 187.
 Kalorimetrie 212, 213.
 Kampfer 181.
 Ketone, Normalwerte der 127, 134.
 Ketoxime 52, 53, 62.

Kohlenoxychlorid 188.
 Kohlensäure 188.
 Kohlenstoff, zweiwertiger 168.
 Kohlenwasserstoffe, Normalwerte 126, 138.
 Konjugation, aktuelle 106.
 — des Dreirings 185 ff.
 — endocyclische 172.
 — gehäufte 128, 180, 181, 154 ff., 180.
 — gekreuzte 122, 180, 182, 183, 154 ff., 160, 162.
 — des Vierrings 141.
 — von Doppelbindungen 99 ff.
 — von Nebenvalenzen 157, 158, 160, 161.
 Konjugierte Systeme 101, 110, 112, 118, 118.
 Konstante Ablenkung, Prinzip der 4.
 Konstitutionsbestimmungen 114, 173 ff., 180, 181.
 Konzentration, opt. Einfluß der 193, 194.
 p-Kresolallyläther 99.
 Kumulierte Systeme 101, 114.

L.

Lage, gegenseitige mehrfacher Bindungen 100 ff.
 Lichtbrechung 2 ff.
 Lichtzerstreuungsvermögen 9 ff.
 Limonen 174.
 Lösungen, optisches Verhalten der 188 ff.
 Lösungsmittel, opt. Einfluß des 193 ff.

M.

Maleinreihe 166, 169.
 Maleinsäureester 182.
 Maxwellsche Theorie 198, 203 ff.
 Menthadiene 176, 181.
 Menthatriene 176, 181.
 Mercaptane 66, 68.
 Mesaconsäureester 166.
 Mesitylen 109.
 Metalloxyde 187.
 Methacrylsäure 100.
 Methencyclohexan 144, 145.
 Methencyclopentan 144.
 Methyläthencyclohexan 144.
 Methylbernsteinsäureester 181.
 Methylcyclohexen 92, 145.
 Methyl-dichlormethyl(1,1)-cyclohexadien-3,5-on-2 171.
 Methylengruppe als Ringssubstituenz 87.
 Methylenjodid 184.
 Methylmethencyclohexan 144.
 Methyl- α -Naphtol 97.
 Methyl- α -Pipicolin 93.
 Methylpropencyclohexan 144.
 Methyl- α -Pyrrolidin 93.
 Methylstyrole 124, 182.
 Mischungsformel 182, 188, 189.
 Molekulare Exaltation 118, 137.
 Molekularer Brechungscoefficient 12.
 Molekularrefraktion, dispersionsfreie 25 ff., 198, 203 ff.

Monobromnaphtalin 184.
 Monobrompseudobutylen 153, 168.

N.

Nachbarstellung ungesättigter Gruppen 99 ff.
 Naphtalin 96 ff., 180, 194.
 Naphtalinderivate 97.
 α -Naphtol 97.
 Nebenvalenzen, optische Wirkung der 151, 152, 154, 155, 157, 160 ff.
 Neunring 87.
 Neutralität, optische 106, 109, 113.
 Nickelcarbonyl 72.
 Nitramine 60, 62, 181.
 Nitrilstickstoff 50, 57, 58, 62 ff.
 Nitrite 50, 53, 60, 62 ff.
 Nitroacetylamine 181.
 Nitrokohlenwasserstoffe 181.
 Nitrokörper 50, 52 ff., 60, 62, 63.
 Nitrophenole 181.
 Nitrosoalkylurethane 181.
 Nitrosobenzol 175, 176.
 Nitrosokohlenwasserstoffe 181.
 Nitrosokörper 50, 52 ff., 62, 63.
 Nitrosourethane 181.
 Normalwerte 124 ff., 133, 184, 169, 173, 176.

O.

Ocimen 181.
 Oelsäure 167.
 Optische Analyse 39.
 Ordinärer Strahl 185.
 Oxalsäureester 111, 129.
 Oximäther 58, 59.
 Oxime 52 ff., 58, 59, 62.
 Oxydation, opt. Einfluß der 128.
 Ozonaufspaltung 173, 178.

P.

Paraldehyd 84, 181.
 Pentamethylbenzol 109.
 Phenanthren 96.
 Phenol 152, 154.
 Phenylacetylen 110.
 Phenyläther 119, 154.
 Phenylallyläther 99.
 Phenylbutadien 130.
 Phenylhydroxylamin 181.
 Phenylmethylstyrol 182.
 Phenylphosphin 152.
 Phenylpropionaldehyd 111.
 α -Pinen 90, 140, 174.
 Piperidin 93.
 Polarisation 210.
 Polymerisation, opt. Einfluß der 100, 120.
 Polyvalente Elemente 163.
 Propencyclohexan 144.
 Propenylbenzol 99, 107.
 Propiophenon 125.
 Propyl- α -Naphtol 97.

Pseudocumol 109.
 Pyrazin 53, 181.
 Pyrazole 94.
 Pyren 96.
 Pyridazin 181.
 Pyridinkörper 94.
 Pyron 181.
 Pyrotraubensäure 111.
 Pyrrol 84, 114.

Q.

Quecksilber, Aequivalent des 72.

R.

Refraktionskonstanten 15 ff., 191.
 Refraktionssteren 75, 78, 79.
 Refraktometer 4 ff.
 Reguläre Kristalle 184.
 Residualaffinitäten 111 ff., 150 ff.
 Resorcin 187.
 Ringbindung, opt. Einfluß der 83 ff., 135 ff.

S.

Sabinaketon 138, 140.
 Sabinen 135, 139.
 Safrol 99.
 Säureamide 62, 112, 114, 158.
 Säurechloride 49, 150, 151.
 Säuren, Normalwerte 127.
 Salpetersäure 60, 175, 181.
 Salpetrige Säure 181.
 Sättigungseinflüsse 84.
 Sauerstoff, Aequivalente des 37 ff., 81, 181, 183.
 Schwefel, Aequivalente des 64 ff.
 Schwefelchlorür 65, 161.
 Schwefelkohlenstoff 65.
 Schwingungsvolumen, molekulares 84.
 Sechsring 86, 87.
 Selen, Aequivalente 70.
 Semicyclische Carbonylbindung 147.
 Semicyclische Doppelbindung 134, 144, 146.
 Senföle 67.
 Senkrechter Austritt, Prinzip des 4.
 Siebenring 86.
 Silicate 187.
 Silicium, Aequivalente 70.
 Sonnenlinien 2.
 Sorbinsäureester 181.
 Sorbinsäuremethylketon 127.
 Spannungseinflüsse 84, 169, 212.
 Spezifische Exaltation 118, 124, 126, 137, 169.
 Steren 78, 79.
 Stereoisomere Formen 181, 164, 166.
 Stickoxyd 183.
 Stickoxydul 183.
 Stickstoff, Aequivalente des 45, 50 ff., 62, 63, 64, 81.
 Stickstoffkörper, cyclische 62, 181.
 Stilben 96, 97.
 Störung der Konjugation 121 ff., 181, 155 ff., 162, 165, 169.

Streifender Eintritt, Prinzip des 5.
 Styrole 97, 98, 106, 110, 117, 119, 128, 124, 126, 130, 153.

T.

α -Tanacetonecarbonsäureester 138.
 α -Tanacetondicarbonsäureester 139.
 Tautomerie 174, 179, 181.
 Tellur, Aequivalente 70.
 Terebenthen 90.
 Terpene 84, 174, 181.
 α -Terpinen 175.
 Tetrahydrobenzol 91.
 Tetranitromethan 108.
 Thiophenol 93, 94, 111.
 Thujan 136.
 Thujen 89, 90, 138.
 Thujon 90, 136.
 Thujylalkohol 90, 136.
 Thujylamin 90.
 Thujylmethyläther 90.
 Tiglinsäure 167.
 Tolandichlorid 168.
 Toluol 106, 109, 152.
 Totalreflexion, Prinzip der 4.
 Triäthylphosphin 152.
 Trimethylcyclohexan 88.
 Trimethylencarbonsäure 89.
 Trimethyltrimethylen 90.
 Triphenylphosphin 152.
 Tropiliden 106.

U.

Ungesättigte Gruppen 110 ff., 150 ff.

V.

Valerylen 101.
 Verbrennungswärmen 212, 213.
 Vierring 86, 89, 91, 120, 134, 140, 143.
 Vinylbromid 153.
 Vinylcyclopropan 137.

W.

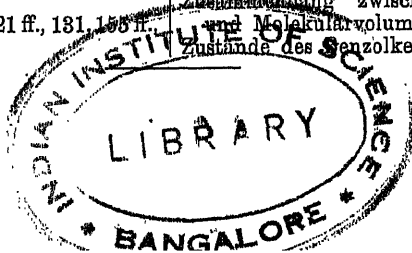
Wasser 181 ff.
 Wasserstoff, Aequivalente 37 ff., 75, 81, 183.
 Wasserstoffspektrum 3.
 Wasserstoffsuperoxyd 181.
 Wellenlängen 2.

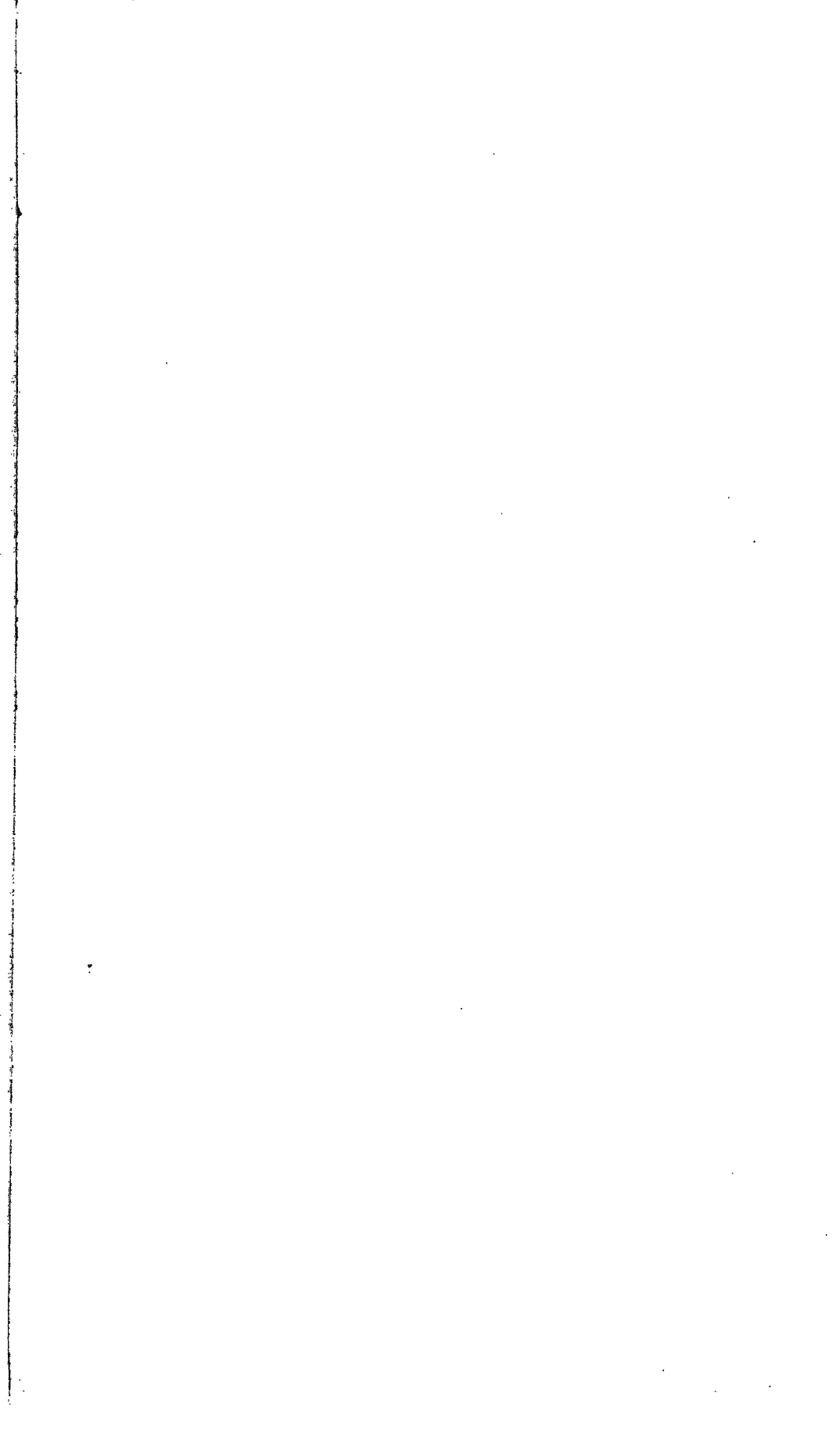
X.

Xylole 96, 109, 165.

Z.

Zerstreuungsvermögen des Lichts 9.
 — der Körper 97.
 Zimtaldehyd 110, 130.
 Zimtalkohol 97 ff.
 Zimtsäure 168, 194.
 Zimtsäureester 110, 124, 130, 168.
 Zusammenhang zwischen Lichtbrechung und Molekularvolumen 82.
 Zustände des Benzolkerns 109.





Abkürzungen bei der Angabe der Literatur.

- Am. chem. Journ. = American chemical Journal.
Ann. = Liebigs Annalen der Chemie.
Arch. sc. phys. nat. = Archives des Sciences Physiques et Naturelles.
Ann. chim. phys. = Annales de Chimie et de Physique.
Ber. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Ber. d. sächs. Ges. d. Wissensch. = Berichte über die Verhandlungen der königlich sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. Mathem.-physikal. Klasse.
Brit. assoc. Rep. = Report of the British Association for the Advancement of Science.
Bull. soc. chim. = Bulletin de la société chimique de Paris.
Bull. soc. de Min. = Bulletin de la société minéralogique de France.
Chem. Weekblad = Chemisch Weekblad.
Compt. rend. = Comptes rendus des Séances de l'Académie des Sciences.
Drudes Ann. = Annalen der Physik und Chemie seit 1900.
Gazz. chim. ital. = Gazzetta chimica italiana.
Gilberts Ann. = Annalen der Physik und Chemie 1799—1824.
Journ. chem. Soc. = Journal of the Chemical Society.
Journ. pr. Chem. = Journal für praktische Chemie.
Monatsh. d. Chem. = Monatshefte der Chemie.
Pharm. C.-H. = Pharmazeutische Central-Halle.
Phil. Mag. = The Philosophical Magazine and Journal of Science.
Phil. Trans. = Philosophical Transactions of the Royal Society of London.
Pogg. Ann. = Poggendorffs Annalen = Annalen der Physik u. Chemie 1824—1877.
Proc. = Proceedings of the Royal Society of London.
Rec. trav. chim. = Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.
Rend. Linc. = Atti della Reale Accademia dei Lincei, Rendiconti.
Verhandelingen d. Akad. v. Wet. te Amsterdam = Verhandelingen der Koninglijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.
Verslag d. Akad. v. Wet. te Amsterdam = Verslag von de gewone Vergaderingen der Wis- en Naturkundige Afdeeling der Koninglijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.
Vidensk. Selsk. Skrifter = Det Kongelige Danske videnskabselskabs Skrifter.
Wied. Ann. = Annalen der Physik u. Chemie 1877—1899.
Wiener Akad. Ber. = Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu Wien. Mathem.-naturwissenschaftliche Klasse.
Z. f. Elektrochem. = Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. f. Kryst. u. Min. = Zeitschrift für Krystallographie u. Mineralogie.
Z. phys. Chem. = Zeitschrift für physikalische Chemie.
-



Classen, Geh. Rat, Prof. Dr. A., Handbuch der analytischen

Chemie. II. Teil: Quantitative Analyse. Sechste ganz umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 56 Abbildungen. gr. 8°. 1912. geh. M. 13.—; in Leinw. geb. M. 14.20.

Cohn, Dr. G., Die Pyrazolfarbstoffe. gr. 8°. 1910. geh. M. 5.—

Gleichen, Reg.-Rat Dr. A., Die Theorie der modernen optischen Instrumente. Ein Hilfs- und Übungsbuch für Physiker und

Konstrukteure optischer Werkstätten sowie für Ingenieure im Dienste des Heeres und der Marine. Mit 260 Figuren und 109 gelösten Aufgaben. gr. 8°. 1911. geh. M. 10.80; in Leinw. geb. M. 12.—

Gleichen, Reg.-Rat Dr. A., Die Optik in der Photographie. In gemeinverständlicher Darstellung. Mit 114 Textabbildungen. gr. 8°. 1911. geh. M. 6.—; in Leinw. geb. M. 7.—

Jahrbuch der organischen Chemie.

Bearbeitet von Prof. Dr. J. Schmidt. V. Jahrgang. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1911. Lex. 8°. 1912. geh. M. 16.60; in Leinw. geb. M. 18.—

Kobert, Prof. Dr. R., Kompendium der praktischen

Toxikologie zum Gebrauche für Aerzte, Studierende und Medizinalbeamte. Fünfte, gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit 59 Tabellen. gr. 8°. 1912. geh. M. 7.40; in Leinw. geb. M. 8.40.

Koelsch, K. Landesgewerbe- arzt Dr. F., Bernardino Ramazzini.

Der Vater der Gewerbehygiene (1633–1714). Sein Leben und seine Werke. Mit einem Bildnis. Lex. 8°. 1912. geh. M. 1.40.

Mie, Prof. Dr. G., Die Materie. Vortrag, gehalten am 27. Januar 1912 (Kaisers Geburtstag) in der Aula der Universität Greifswald. gr. 8°. 1912. geh. M. 1.40.

Piest, Dr. C., Die Zellulose. Ihre Verarbeitung und ihre chemischen Eigenschaften. Mit 10 Abbildungen. Lex. 8°. geh. M. 6.—; in Leinw. geb. M. 7.40.

Strunz, Privatdoz. Dr. F., Geschichte der Naturwissenschaften im Mittelalter. Im Grundriß dargestellt. Mit 1 Abb. Lex. 8°. 1910. geh. M. 4.—

Wundt, Wirkl. Geh.-Rat Prof. Dr. W., Prinzipien der mechanischen Naturlehre. Ein Kapitel aus einer Philosophie der Naturwissenschaften. Zweite

umgearbeitete Auflage der Schrift: Die physikalischen Axiome und ihre Beziehung zum Kausalprinzip. 8°. 1910. geh. M. 5.60; in Leinw. geb. M. 6.60.

Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem Gebiete der chemischen, technisch-chemischen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung zahlreicher Fachmänner herausgegeben von

Dr. B. M. Margosches,

Privatdozent an der Deutschen Technischen Hochschule Brönn.

- I. Band. Die Anwendung der Hydrazine in der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. J. Schmidt. Lex. 8°. 1907. geh. M. 3.—; in Leinw. geb. M. 3.60.
- II. Band. Die Untersuchungsmethoden des Zinks unter besonderer Berücksichtigung der technisch wichtigen Zinkerze. Von Direktor H. Nissenson. Lex. 8°. 1907. geh. M. 4.—; in Leinw. geb. M. 4.60.
- III. Band. Physikalische Chemie als Grundlage der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. W. Herz. Mit 13 Abbildungen. Lex. 8°. 1907. geh. M. 3.40; in Leinw. geb. M. 4.—
- IV./V. Band. Elektroanalytische Schnellmethoden. Elektroanalyse unter Bewegen von Elektrolyt oder Elektrode. Von Dr.-Ing. A. Fischer. Mit 41 Abbildungen und 136 Tabellen. Lex. 8°. 1908. geh. M. 9.40; in Leinw. geb. M. 10.—
- VI. Band. Die Untersuchung von Eisengallustinten. Von Prof. Dr. F. W. Hinrichsen. Mit 7 Abbildungen und 33 Tabellen. Lex. 8°. 1909. geh. M. 4.40; in Leinw. geb. M. 5.—
- VII. Band. Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds. Von Dr. L. Birckenbach. Lex. 8°. 1909. geh. M. 4.40; in Leinw. geb. M. 5.—
- VIII./IX. Band. Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkeerzeugnissen. Von Dr. Kurt Teichert. Mit 54 Abbildungen und 27 Tabellen. Lex. 8°. 1909. geh. M. 11.40; in Leinw. geb. M. 12.—
- X. Band. Die Bestimmungsmethoden des Wismuts und seine Trennung von den anderen Elementen. Von Privatdoz. Dr. L. Moser. Lex. 8°. 1909. geh. M. 4.—; in Leinw. geb. M. 4.60.
- XI./XII. Band. Die Katalyse. Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie. Von Privatdoz. Dr. G. Woker. I. Allgemeiner Teil. Lex. 8°. 1910. geh. M. 20.—; in Leinw. geb. M. 21.—
- XIII. Band. Stand und Wege der analytischen Chemie. Von Prof. Dr. W. Böttger. Lex. 8°. 1911. geh. M. 1.80; in Leinw. geb. M. 2.40.
- XIV./XV. Band. Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren. Ceriterden, Yttererden, Zirkonerde und Thorerde, Titansäure, Niobsäure und Tantal-säure. Von Prof. Dr. R. J. Meyer und Privatdoz. Dr. O. Hauser. Lex. 8°. 1912. geh. M. 10.—; in Leinw. geb. M. 10.80.

Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Begründet von Prof. Dr. Felix B. Ahrens.

Herausgegeben von Prof. Dr. W. Herz.

Jährlich erscheint ein Band Lex. 8° von 12 Heften. Preis eines Bandes M. 15.—

Einzelne Hefte im Sonderabdruck à M. 1.50.

Achtzehnter Band im Erscheinen.

Heft 1/6: Das Hydrosulfit. Teil II. Anorganische, organische und technische Chemie des Hydrosulfits. Von Privatdozent Dr. K. Jellinek. Mit 2 Kurven.

Heft 7/9: Die Konstitutionserforschung der wichtigsten Oplumalkaloide. Von Dr. Paul Kappelmeier.

Heft 10/12: Die Nitramine und ihre Isomeren. Von Dr. H. J. Backer.

(Verzeichnisse der früher erschienenen Hefte sind jederzeit zu beziehen.)

Verlag von FERDINAND ENKE in Stuttgart.

Chemie in Einzeldarstellungen.

Herausgegeben von Prof. Dr. J. Schmidt.

I. Band: Die Ketene.

Von Prof. Dr. H. Staudinger
an der Technischen Hochschule in Karlsruhe.

Mit 8 Figuren im Text. Lex. 8°. 1912. geh. M. 4.80; geb. M. 5.60.

II. Band: Über katalytische Reduktionen organischer Verbindungen.

Von Prof. Dr. A. Skita.

Mit 5 Textabbildungen. Lex. 8°. 1912. geh. M. 3.20; in Leinw. geb. M. 4.—

P. Drude's

Physik des Äthers auf elektromagnetischer Grundlage.

Zweite umgearbeitete Auflage.

Neu bearbeitet von Prof. Dr. W. König.

Mit einem Bildnis P. Drude's und 86 Textabbildungen.
Lex. 8°. 1912. geh. M. 16.—; in Leinw. geb. M. 17.40.

Leitfaden der anorganischen und organischen Chemie

für Studierende der Medizin, Tiermedizin und Zahnheilkunde,
der Technik und der Handelswissenschaft.

Von Prof. Dr. G. Frerichs.

Mit 20 Textabbildungen. gr. 8°. 1912. geh. M. 10.—; in Leinw. geb. M. 11.20.

Leitfaden der theoretischen Chemie.

Als Einführung in das Gebiet für Studierende der Chemie,
Pharmazie und Naturwissenschaften, Ärzte und Techniker.

Von Prof. Dr. W. Herz.

Mit 32 Textabbildungen. Lex. 8°. 1912. geh. M. 7.—; in Leinw. geb. M. 8.—

Die Valenzlehre.

Ein Lehr- und Handbuch für Chemiker und Physiker.

Von Prof. Dr. H. Kauffmann.

Mit 29 Textabbildungen. Lex. 8°. 1911. geh. M. 15.—; in Leinw. geb. M. 16.60.

Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus.

Eine Experimentalphysik des Weltäthers
für Physiker, Chemiker, Elektrotechniker.

Von Prof. Dr. G. Mie.

Mit 361 Textabbildungen. Lex. 8°. 1910. geh. M. 18.60; in Leinw. geb. M. 20.—

Verlag von **FERDINAND ENKE** in Stuttgart.

Soeben erschienen:

Industrielle Chemie.

Unter Mitarbeit zahlreicher Fachmänner herausgegeben

von

Dr. R. Escales.

Mit 21 Textabbildungen. Lex. 8°. 1912. geh. M. 12.—; in Leinw. geb. M. 13.40.

Allgemeine Warenkunde.

Von

Prof. Dr. V. Pöschl.

Mit 250 Textabbildungen. Lex. 8°. 1912. geh. M. 12.—; in Leinw. geb. M. 13.—

Soeben erschien:

Die Spezialstähle.

Ihre Geschichte, Eigenschaften, Behandlung und Darstellung.

Von

Dipl.-Ing. G. Mars,

Vorsteher der Versuchsanstalt der Rheinischen Metallwaren-
und Maschinenfabrik in Düsseldorf.

Mit 143 Abbildungen. Lex. 8°. 1912. geh. M. 17.—; in Leinw. geb. M. 18.40.

Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.

Von

Prof. Dr. Jul. Schmidt.

Lex. 8°. 1906. geh. M. 18.—; in Leinw. geb. M. 19.60.

Prof. Dr. J. Schmidt.

Die Alkaloidchemie in den Jahren 1900—1904.

Lex. 8°. 1904. geh. M. 5.—

Die Alkaloidchemie in den Jahren 1904—1907.

Lex. 8°. 1907. geh. M. 7.—

Die Alkaloidchemie in den Jahren 1907—1911.

Lex. 8°. 1911. geh. M. 9.—